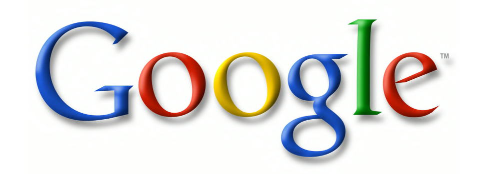
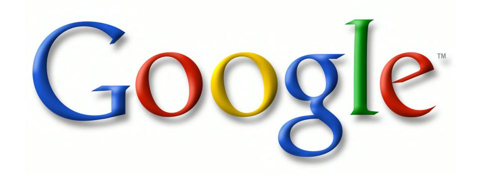
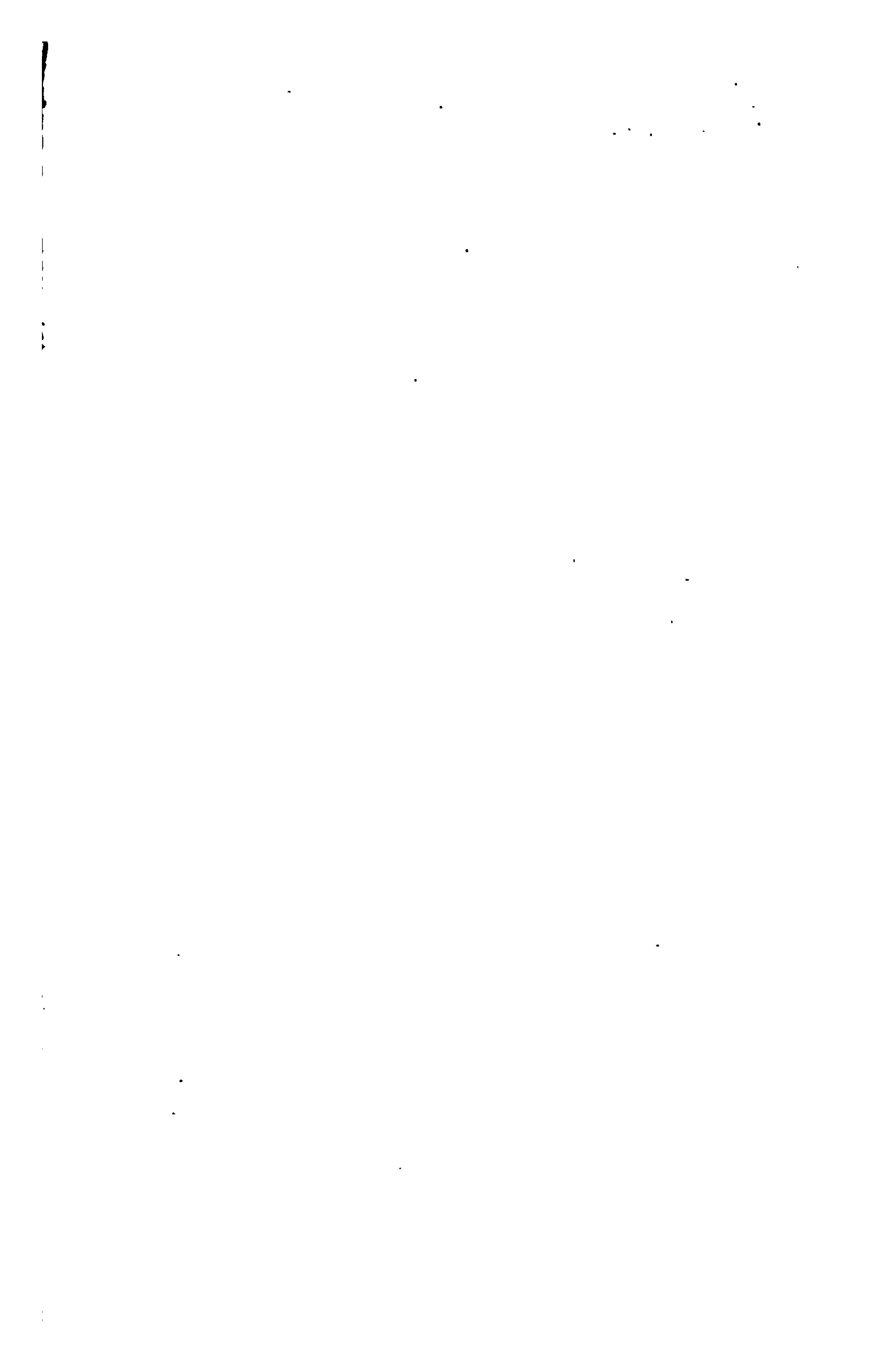







SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXI.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1847.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1847.

Inhaltsanzeige des LXI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

Seite

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXI. Bandes erstes Heft.

Ueber das Thialdin und Selenaldin, zwei künstlich darstellbare organische Basen;

von *Wöhler* und *Liebig*.

1. *Thialdin*.

Das eigenthümliche Verhalten des Cyansäurehydrats zu Aldehyd und die hierbei entstehende neue Säure, welche die Elemente von Aldehydammoniak und Cyansäurehydrat enthält, hat uns dahin geführt, die Wirkung einiger anderen Substanzen auf Aldehyd und Aldehydammoniak zu studiren.

Das bemerkenswertheste Product, was wir unter andern erhielten, ist eine sauerstofffreie organische Basis, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs, wie die Essigsäure, und aufserdem Schwefel und die Elemente von Schwefelammonium enthält; durch ihre Entstehungsweise gehört diese Basis, die wir *Thialdin* *) nennen, zu den merkwürdigsten Zusammensetzungen, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs der Weg, der zu ihrer Entdeckung geführt hat, auf andere, dem Aldehyd und

*) Zusammengezogen aus ϑεῖον und Aldehyd.

Aldehydammoniak ähnliche Verbindungen angewendet, zu einer ganzen Reihe von interessanten neuen Producten führen wird. Für die Theorie der Bildung organischer Basen überhaupt, bei welcher wir in vielen Fällen das Ammoniak eine unverkennbar wichtige Rolle spielen sehen, ist das Studium dieser Substanzen von hoher Wichtigkeit, und es läfst sich erwarten, dafs die nähere Ermitteluug der Entstehung schwefelhaltiger organischer Verbindungen zu Aufschlüssen über ihre Erzeugung in dem Organismus der Pflanze führen werde.

Die Darstellung des Thialdins ist sehr einfach. Man löst einen Theil äther- und weingeistfreies Aldehydammoniak in 12 — 16 Theilen Wasser, setzt auf eine Unze des letzteren 10 — 15 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu und leitet einen schwachen Strom Schwefelwasserstoffgas durch diese Lösung. Schon nach einer halben Stunde trübt sich die Flüssigkeit weifslich, und es scheidet sich allmälig eine Masse von Krystallen aus von dem Ansehen des Kampfers und von beträchtlicher Gröfse; nach vier bis fünf Stunden wird die Flüssigkeit klar und die Operation ist beendigt. Man schüttet die Krystalle auf einen Trichter und wascht sie mit reinem Wasser bis zur Entfernung von allem Schwefelammonium aus; das den Krystallen anhängende Wasser entfernt man durch Pressen zwischen Löschpapier. Die trocknen Krystalle löst man sodann in Aether, setzt der Lösung $^1/_3$ von ihrem Volumen Alkohol zu und läfst sie an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Aus der Flüssigkeit scheiden sich sehr bald regelmäfsig gebildete rhombische Tafeln ab, welche, wenn die Verdampfung des Aethers und Alkohols nicht zu rasch vor sich geht, bis zu einem halben Zoll grofse Flächen zeigen.

Wenn von der Auflösung nicht mehr vorhanden ist als zur Bedeckung der gebildeten Krystalle nöthig ist, so giefst man die Mutterlauge ab und trocknet die Krystalle, indem man

sie zwischen mehreren Lagen weichem Löschpapier eine Zeitlang liegen läfst. Aus der Mutterlauge erhält man bei weiterem Verdampfen noch mehr Thialdin; die Krystalle, die sich zuletzt bilden, sind aber nicht mehr ganz farblos, sondern etwas gelblich gefärbt. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält sehr viel Schwefelammonium, wovon ein Theil von dem zugesetzten Ammoniak kommt.

Es ereignet sich zuweilen, dafs man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Lösung des Aldehydammoniaks keinen festen krystallinischen Körper, sondern ein schweres farbloses Oel von stinkendem Geruch erhält. Es ist diefs ein Gemenge von zwei Substanzen, von denen die gröfste Menge aus Thialdin besteht, dessen Schmelzpunkt durch Beimischung eines flüssigen Körpers bis zu der Lufttemperatur erniedrigt ist *). Um reines Thialdin daraus zu gewinnen, läfst man das Oel klar absetzen, entfernt die überstehende wässerige Schicht so weit diefs thunlich ist, und schüttelt den Rückstand, das Gemenge nämlich von Oel mit wässeriger Flüssigkeit, mit seinem halben Volum Aether, welcher das Oel augenblicklich löst. Mit Leichtigkeit läfst sich jetzt die obenaufschwimmende ätherische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit trennen. Die ätherische Lösung bringt man in ein verschliefsbares Stöpselglas, setzt etwas concentrirte wässerige Salzsäure zu und schüttelt gut durcheinander. Meistens gesteht das Gemenge zu einem krystallinischen Brei von feinen Nadeln, den man auf einem Filter mit Aether auswascht und von dem beigemischten Oel befreit. Man hat auf diese Weise das salzsaure Salz des Thialdins, aus dem man das reine Thialdin erhält, wenn man es im trocknen Zustande mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit benetzt und dieser Masse alsdann Aether

*) Läfst man krystallisirtes Thialdin mit Ammoniumsulfhydrat längere Zeit in Berührung, so zergeht es gänzlich zu einem schweren, mit Wasser nicht mischbaren Oel, das noch nicht näher untersucht ist.

zusetzt, der das abgeschiedene Thialdin bei gelindem Erwärmen sogleich löst. Aus dieser ätherischen Lösung erhält man jetzt durch Verdampfen an der Luft Krystalle von reinem Thialdin. Fügt man dem Aether etwas Alkohol zu, so geht die Krystallisation minder rasch von statten; die Krystalle sind gröfser, besser ausgebildet und vollkommen durchsichtig.

Das reine Thialdin ist schwerer wie Wasser, es hat 1,191 specifisches Gewicht bei 18°; es stellt grofse durchsichtige, farblose glänzende Krystalle dar von der Form des gewöhnlichen Gypses, sie besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen und einen eigenthümlichen aromatischen, auf die Dauer unangenehmen Geruch, schmelzen bei 43° C., erstarren bei 42° zu einer krystallinischen Masse und verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand; mit Wasser destillirt das Thialdin ohne Zersetzung über, allein für sich der Destillation unterworfen wird es zersetzt; es geht ein flüssiges, sehr übelriechendes Oel über, von dem nur ein Theil und erst nach längerer Zeit wieder erstarrt, und es bleibt ein dicker brauner, syrupähnlicher schwefelhaltiger Rückstand. In dieser Beziehung verhält sich das Thialdin ähnlich dem Aldehydammoniak, welches, obwohl an sich flüchtig, einer höheren Temperatur nicht ohne Zersetzung ausgesetzt werden kann. Läfst man einen Thialdinkrystall über Nacht in einer Luft liegen, welche Säuredämpfe enthält, wie es meistens in der Luft eines chemischen Laboratoriums der Fall ist, so entsteht um den Krystall, und zwar in einer gewissen Entfernung von seinen Oberflächen, eine weifse Hülle von feinen, seidenartigen Nadeln, welche den Krystall allmälig einschliefsen.

Im Wasser ist das Thialdin sehr wenig löslich, leichtlöslich in Alkohol und sehr löslich in Aether, in gepulvertem Zustande zerfliefst es bei gewöhnlicher Temperatur in Aetherdampf oder in Luft, welche Aetherdampf enthält.

Eine alkoholische Lösung von Thialdin zeigt folgende Reactionen.

Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht sogleich kein Niederschlag, nach kurzer Zeit aber ein gelber, dann rother, zuletzt schwarzer. Mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifser, dann gelber, zuletzt schwarzer Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid ein anfangs weifser, dann gelber Niederschlag, mit Platinchlorid augenblicklich kein, bald aber ein schmutziggelber Niederschlag.

Das Thialdin ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In allen Säuren ist es leichtlöslich, es verbindet sich damit zu krystallisirbaren Salzen; das salzsaure und salpetersaure Salz sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie krystallisiren und durch die Schönheit ihrer Krystalle.

Das Thialdin oder seine Salze werden beim Erwärmen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt; es entsteht Schwefelsilber und es entwickelt sich ein brennbares, leicht entzündliches Gas, welches den Geruch und alle Eigenschaften des Aldehyds besitzt; das Gas wird nämlich von concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge vollkommen absorbirt. Die erstere wird sogleich braun, die Kalilauge bleibt anfänglich klar, aber beim Erwärmen trübt sie sich unter Abscheidung von gelbbraunem Aldehydharz; sie nimmt hierbei den eigenthümlich widrigen Geruch an, der die Zersetzung des Aldehyds unter diesen Umständen begleitet. Mit Salpetersäure verbunden, findet man im Rückstande Ammoniak.

Mit Kalkhydrat geglüht, giebt es Chinolin, das durch seinen charakteristischen Geruch, sowie an seinem Platindoppelsalz leicht zu erkennen ist.

Gegen Cyanquecksilber verhält sich das Thialdin auf eine eigenthümliche Weise. Es bringt in der Auflösung desselben einen weifsen Niederschlag hervor, der beim Kochen schwarz wird, indem er in amorphes Schwefelquecksilber übergeht. Wird dieser Versuch in einer Retorte vorgenommen, so sieht

man den oberen Theil der Retorte und den Hals derselben sich mit feinen krystallinischen Nadeln bedecken, welche sehr flüchtig, in Wasser unauflöslich, leichtlöslich in Aether und Alkohol sind. Die Quantität, die man von diesem neuen Körper erhält, in welchem ein Theil oder aller Schwefel gegen Cyan ausgetauscht zu seyn scheint, ist gering, was der Grund ist, dafs wir seine Untersuchung vorläufig verschoben haben.

Die Analyse des Thialdins wurde auf gewöhnliche Weise ausgeführt; es ist schwierig, diesen Körper mit Kupferoxyd vollkommen zu verbrennen, da die grofse Menge Schwefel, die er enthält, durch die Bildung einer entsprechenden Menge Schwefelkupfers an den Berührungspunkten der Thialdintheilchen und des Kupferoxyds, die Verwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure hindert.

Bei dem Verbrennen des Thialdins mit Kupferoxyd erhält man, nach Hinwegnahme der schwefligen Säure durch Bleihyperoxyd, ein Gasgemenge, worin sich auf 1 Vol. Stickgas 12 Vol. Kohlensäure befinden. Das Aldehydammoniak, aus welchem das Thialdin entsteht, enthält auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Kohlenstoff; es ist klar, dafs bei seiner Bildung durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff zwei Drittel des Stickstoffs, die sich im Aldehydammoniak befinden, ausgetreten sind.

Es ist erwähnt worden, dafs der Schwefel des Thialdins beim Erwärmen des letzteren mit salpetersaurem Silberoxyd an das Silber tritt und damit Schwefelsilber bildet. Diese Zersetzungsweise wurde zur Bestimmung des Schwefels benutzt. Der Stickstoff des Thialdins bleibt in der Form von Ammoniak in der rückständigen Flüssigkeit und konnte durch Platinchlorid als Platinsalmiak auf gewöhnliche Weise ausgefällt und bestimmt werden *).

---

*) Die folgenden Analysen sind von Hrn. Dr. Strecker zu Giefsen und Hrn. Dr. Städler zu Göttingen ausgeführt worden.

0,3633 Grm. Thialdin lieferten 0,5845 Grm. Kohlensäure und 0,267 Grm. Wasser.

0,5090 Grm. Thialdin lieferten 0,8160 Grm. Kohlensäure und 0,3720 Grm. Wasser.

0,4508 Grm. Thialdin lieferten 0,566 Grm. Platinsalmiak.

0,6430 „ „ „ 1,923 „ Schwefelsilber.

0,3140 „ „ „ 0,8420 „ Silber.

Mit Zugrundelegung des durch die Analyse des salzsauren und salpetersauren Salzes ausgemittelten Atomgewichts ist das Thialdin nach der Formel :

$$C_{12}\ N\ H_{13}\ S_4$$

zusammengesetzt, nach welcher es in 100 Theilen enthält :

				gefunden im Mittel
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	44,17	43,80
1 „	Stickstoff	14	8,58	8,5 *)
13 „	Wasserstoff	13	7,98	8,04
4 „	Schwefel	64	39,26	39,14.
		163.		

Salzsaures Thialdin.

Wenn man Thialdin in verdünnte Salzsäure einträgt, so löst es sich sogleich und in Menge auf; die gesättigte Auflösung reagirt sauer und liefert beim Verdampfen an der Luft oder nach der Concentration im Wasserbade und Abkühlen, grofse regelmäfsige, farblose, durchsichtige, sehr glänzende, oft zolllange Prismen. Die salzsaure Auflösung des rohen Thialdins besitzt durch einen beigemischten fremden Körper einen stinkenden Geruch, beim Schütteln derselben mit Aether wird der Geruch augenblicklich hinweggenommen und die Flüssigkeit er-

*) Berechnet nach dem Verhältnifs von 12 C auf 1 N.

hält dadurch, wenn sie trübe war, eine vollkommene Durchsichtigkeit. Das salzsaure Thialdin löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, in beiden Flüssigkeiten in weit gröfserer Menge in der Wärme, so dafs man durch Abkühlung schöne und vollkommen regelmäfsige Krystalle daraus erhalten kann. Die Krystalle sind nicht in Aether löslich. Im trocknen Zustande erhitzt, zerlegt sich das salzsaure Salz, ohne zu schmelzen, es wird braun, es sublimirt Salmiak unter Entwickelung eines äufserst stinkenden, mit trüber leuchtender Flamme brennenden Gases. Mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, entsteht in der Auflösung des salzsauren Thialdins ein gelber Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen schwarz wird unter Entwickelung von Aldehyd. Der schwarze Niederschlag enthält Schwefelsilber und Chlorsilber. In der Flüssigkeit bleibt aller Stickstoff der Basis als Ammoniak zurück.

0,4577 Grm. salzsaures Thialdin lieferten 0,5933 Grm. Kohlensäure und 0,2850 Grm. Wasser, entsprechend 35,35 Kohlenstoff und 6,92 Wasserstoff.

0,726 Grm. salzsaures Thialdin lieferten 0,789 Grm. Platinsalmiak.

0,7735 Grm. salzsaures Thialdin lieferten 0,8225 Grm. Platinsalmiak, im Mittel 6,79 Stickstoff.

0,7798 Grm. salzsaures Thialdin lieferten 1,890 Grm. Schwefelsilber = 32,09 Schwefel.

0,7735 Grm. salzsaures Thialdin lieferten 1,915 Grm. Schwefelsilber = 31,92 Schwefel.

0,7598 Grm. salzsaures Thialdin, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und gekocht, bis alle Gasentwickelung aufhörte, der Niederschlag mit Aetzammoniak ausgezogen und diese Lösung mit Salpetersäure gefällt, lieferte 0,5283 Grm. Chlorsilber = 17,14 pC. Chlor.

0,7735 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, lieferte 0,5405 Grm. Chlorsilber = 17,24 pC. Chlor.

0,776 Grm. in Alkohol gelöst und auf dieselbe Weise mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, lieferten 1,912 Grm. Schwefelsilber = 31,903 Schwefel und 0,551 Grm. Chlorsilber = 17,551 Chlor.

0,441 Grm. mit einer Mischung von Aetzkalk und Salpeter verbrannt, lieferten 0,32 Grm. Chlorsilber = 17,94 Chlor.

Hieraus ergiebt sich für das salzsaure Thialdin die Formel:

$$Cl\ H + C_{12}\ N\ H_{13}\ S_4,$$

welche in 100 Theilen entspricht :

				gefunden im Mittel
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	36,10	35,35
1 „	Stickstoff	14	7,02	6,79
14 „	Wasserstoff	14	7,02	6,92
4 „	Schwefel	64	32,09	31,97
1 „	Chlor	35,4	17,77	17,47
		199,4	100,00.	

Salpetersaures Thialdin.

Man kann dieses Salz direct durch verdünnte Salpetersäure und Thialdin darstellen, allein es ist bequemer, ungereinigt das Thialdin in Aether zu lösen und mit mäfsig starker Salpetersäure zu schütteln, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, den man mit Aether auswascht, sodann in Wasser löst und durch Verdampfen und Abkühlen zum krystallisiren bringt. Das salpetersaure Thialdin stellt feine weifse Nadeln dar, die sich in Wasser leichter wie das salzsaure Salz lösen, sie sind löslich in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und daraus krystallisirbar, sie sind unlöslich in Aether, schmelzen beim Erhitzen und zerlegen sich.

Durch die Verbrennung dieses Salzes mit chromsaurem Blei-

oxyd wurden, was den Kohlenstoff und Wasserstoff betrifft, schärfere Resultate erhalten, wie bei dem Thialdin für sich und dem salzsauren Salz, was sich durch die Mitwirkung des Sauerstoffs der Salpetersäure leicht erklärt.

0,357 Grm. salpetersaures Salz lieferten 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,2045 Grm. Wasser.

0,514 Grm. salpetersaures Salz lieferten 1,116 Grm. Schwefelsilber.

0,6696 Grm. mit Aetzkali und Salpeter verbrannt, lieferten 1,4063 Grm. schwefelsauren Baryt; das Mittel beider letzteren Bestimmungen giebt 28,4 pC. Schwefel.

Hieraus ergiebt sich für das salpetersaure Thialdin die Formel :

$$NO_6\ H + C_{12}\ N\ H_{13}\ S_4,$$

oder in Procenten :

			berechnet	gefunden
12	Aeq. Kohlenstoff	72	31,80	31,75
2	„ Stickstoff	28	„	„
14	„ Wasserstoff	14	6,19	6,36
4	„ Schwefel	64	28,34	28,40
6	„ Sauerstoff	48	„	„

Die Bildung des Thialdins ist leicht erklärbar, der Vorgang besteht summarisch darin, dafs sich 3 Aeq. Aldehydammoniak mit 6 Aeq. Schwefelwasserstoff, zusammen $= C_{12}\ H_{27}\ N_3\ S_6\ O_6$, umsetzen zu :

1	Aeq. Thialdin	=	$C_{12}\ H_{13}\ N\ S_4$
6	„ Wasser	=	$H_6\ O_6$
2	„ Schwefelammonium	=	$H_8\ N_2\ S_2$
			$C_{12}\ H_{27}\ N_3\ S_6\ O_6$.

Was aber die wahre Zusammensetzungsweise dieses Körpers betrifft, so steht sie mit der Frage über die eigentliche Constitution der organischen Basen überhaupt in zu engem Zusammenhang, als dafs man schon jetzt, wo noch zu wenige

Erfahrungen über diesen Gegenstand vorliegen, mit Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Ansicht auszusprechen versuchen könnte. Man ahnet aber, wie wichtig für diese allgemeine Frage gerade Thatsachen, wie diese Bildungsweise des Thialdins, in Zukunft werden müssen, wie vielleicht gerade sie den Schlüssel zur Lösung derselben abgeben werden. Wir wollen nur auf eine, in diesem Falle sogleich in die Augen fallende Erklärungsweise der Constitution und basischen Natur des Thialdins hindeuten, dafs es nämlich als eine gepaarte Ammoniumverbindung betrachtet werden kann, bestehend aus 1 Aeq. Schwefelammonium und 3 Aeq. eines Körpers, der die dem Aldehyd proportional zusammengesetzte Schwefelverbindung, das Acetylsulfuret = $C_4 H_3 S$, wäre.

2. *Selenaldin.*

Die Existenz und Bildungsart des Thialdins mufste natürlicherweise auf die Idee führen, eine entsprechende Selenverbindung, ein *Selenaldin*, hervorzubringen. Diefs gelang vollkommen, allein das Selenaldin ist so leicht veränderlich, dafs wir es bis jetzt nicht einer ausführlicheren Untersuchung unterwerfen konnten.

Das Selenaldin entsteht, wenn man in eine mäfsig concentrirte Lösung von Aldehydammoniak Selenwasserstoffgas leitet. Letzteres wurde aus Einfachseleneisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, in der Art, dafs zuvor, zur Verhütung des zersetzenden Einflusses der Luft, diese aus dem ganzen Apparat durch Wasserstoffgas ausgetrieben wurde. Der Ueberschufs des giftigen Selenwasserstoffgases wurde in einem Kaliapparat condensirt. — Nach einiger Zeit tritt in dem Aldehydammoniak eine Trübung ein und nun beginnt die Absetzung von Selenaldin in Krystallen. Wenn es sich nicht weiter vermehrt, treibt man durch Wasserstoffgas das in dem Apparat noch befindliche Selen-

wasserstoffgas aus, nimmt denselben auseinander und verdrängt die über den Krystallen entstandene Lösung von Selenammonium, die an der Luft sogleich roth zu werden und Selen abzusetzen anfängt, durch einen durch die Gasröhre einfliefsenden Strom von luftfreiem, kaltem Wasser, worauf man die Krystalle auf ein Filtrum bringt, zwischen Löschpapier ausprefst und über Schwefelsäure trocknet.

Das Selenaldin, so wie es sich bei der Entstehung aus der Flüssigkeit absetzt, bildet kleine, farblose Krystalle, ohne Zweifel isomorph mit dem Thialdin. An der Luft wird es sogleich gelb. Es riecht schwach, aber unangenehm und ist in Wasser etwas löslich, daher es auch nicht zu lange ausgewaschen werden darf. Diese Lösung, und also auch das letzte Waschwasser, trübt sich sogleich an der Luft und setzt einen orangegelben Körper ab. Ebenso verhält sich seine Lösung in Alkohol und Aether, in denen es leicht löslich ist. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit gelang es durchaus nicht, dasselbe aus den letzteren Lösungen krystallisirt zu erhalten. Werden sie im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, so verflüchtigt sich der gröfste Theil und zwar unter Zersetzung, indem sich auch hier der gelbe Körper bildet und die Säure Ammoniak aufnimmt. Eben so leicht zersetzt es sich beim Erhitzen für sich unter Entwickelung eines sehr stinkenden Gases. Es ist eine Salzbasis, denn es wird leicht von verdünnter Salzsäure gelöst und durch Ammoniak daraus wieder krystallinisch gefällt. Auch diese salzsaure Lösung fängt sogleich an sich zu zersetzen, unter Abscheidung eines gelben Körpers und Entwickelung eines sehr stinkenden Geruchs. Auf gleiche Weise zersetzt es sich beim Kochen mit Wasser. — Dieser gelbe Körper, neben dem stets Aldehydammoniak frei zu werden scheint, ist, wenn er sich angesammelt hat, orangegelb, amorph, in Alkohol und Aether unlöslich und schmilzt beim Erhitzen unter Wasser zu einer

rothgelben Masse, die lange weich bleibt. Für sich erhitzt, verkohlt er sich und entwickelt ein höchst stinkendes, selenhaltiges Oel.

Der Versuch, ein *Telluraldin* hervorzubringen, gab kein entscheidendes Resultat, weil das Tellur, welches wir zur Bereitung des Tellurwasserstoffs anwandten, unvorhergesehener Weise so selenhaltig war, dafs sich nur Selenaldin bildete und die purpurrothe Lösung, wie es schien, nur Tellurammonium enthielt. Wir werden diesen Versuch mit selenfreiem Tellur wiederholen.

Bemerkungen und Versuche über die Ozontheorie;

Dr. *Williamson.*

Mit dem Namen *Ozon* ist ursprünglich eine Substanz bezeichnet worden, auf deren Bildung bei der Elektrolyse des Wassers Hr. Prof. Schönbein zuerst aufmerksam machte; später dehnte derselbe die Bezeichnung auf Substanzen aus, welche bei anderen Processen zum Vorschein kommen und zwar auf Versuche und Raisonnements gestützt, welche ihre Identität darthun sollten. Die näheren Eigenschaften dieser Materie sind übrigens bis jetzt so unvollständig bekannt, dafs es wohl nicht ohne Interesse seyn möchte, eine übersichtliche Zusammenstellung von dem darüber eigentlich festgestellten zu besitzen, damit man ohne die zerstreut liegenden Arbeiten durchstudiren zu müssen, die mangelhaften Theile und die Lücken im System bemerken könne und dadurch Veranlassung nehme, sie nach und nach zu verbessern und auszufüllen.

Auf den Wunsch des Hrn. Prof. v. Liebig versuche ich nun eine solche Zusammenstellung; zu gleicher Zeit werde ich einige Versuche beschreiben, die ich neuerdings über den Gegenstand im Laboratorium zu Giefsen anstellte.

Wir verdanken Hrn. Schönbein nicht allein die erste Anregung zu dem Gegenstande, sondern auch eine grofse Anzahl Versuche darüber, wodurch wesentliche Verhältnisse zur Kenntnifs gelangt sind. Diese Versuche sind theils in besonderen Schriften, theils in Aufsätzen in Poggendorff's Annalen mitgetheilt worden; ich werde aus diesen verschiedenen Quellen zuerst das Wesentliche über die Erzeugung und die Eigenschaften des Körpers, welcher durch electrolytische Zersetzung des Wassers gebildet wird, anführen: Zersetzt man mit einem hinreichend starken Strome wässerige Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, oder auch wässerige Lösungen vieler Sauerstoffsalze, so besitzt der an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff unter gewissen Umständen einen eigenthümlichen phosphorartigen Geruch, welcher von einer Beimengung des sogenannten Ozons herrührt. Besteht die Anode aus einem unter gegebenen Umständen oxydirbaren Metalle, oder aus Kohle, so kommt der Geruch nicht zum Vorschein. Die Gegenwart von Chlor-, Brom- oder Jodmetallen, oder auch von Protosalzen des Eisens oder Zinns, verhindern auf ähnliche Weise sein Hervortreten. Aus einer warmen Flüssigkeit läfst sich, selbst bei Abwesenheit dieser Umstände, kein Ozon erhalten. Dieselben Ursachen, welche die Bildung des Ozons aus der Flüssigkeit verhindern, zerstören auch das einmal gebildete, denn durch Schütteln mit Kohlenpulver, feinvertheiltem Eisen, Zink, Zinn, Blei, Arsenik, Wismuth, Antimon oder Quecksilber, sowie mit Lösungen von Eisenvitriol oder Zinnchlorür, wird dem riechenden Sauerstoff sein Geruch vollkommen genommen; heifses Platin oder Gold bringen dasselbe hervor.

Jodkaliumlösung wird vom Ozon zersetzt unter Freiwerden

des Jods, welches nachher zu Jodsäure oxydirt wird, die man an Kali gebunden, in der Flüssigkeit auffindet. Gold oder Platinblech, welches einige Augenblicke in einer Ozonatmosphäre verweilt hat, bringt nachher mit einer reinen Platte desselben Metalls in einer leitenden Flüssigkeit einen Strom hervor, wobei es sich negativ verhält, oder, wie Hr. Schönbein sich ausdrückt, polar wird. Die Ströme, welche man auf diese Art erhält, dauern übrigens keine merkliche Zeit an. Erwärmt man das mit Ozon beladene Metallblech, so verliert es dadurch seine Ladung. Durch Eintauchen in Wasserstoffgas wird dem Platin seine Ladung genommen, dem Golde dagegen nicht; das Wasserstoffgas wirkt übrigens allmälig ein und ertheilt zuletzt der Platinplatte eine entgegengesetzte Ladung, so dafs sie nach langer Behandlung damit sich gegen eine reine positiv verhält. Lackmus und Indigblau werden vom Ozon gebleicht. Guayakharz wird davon blau gefärbt. Festes oder aufgelöstes Ferrocyankalium wird in Ferridcyankalium verwandelt.

Was die Natur des Ozons betrifft, so betrachtet es Herr Schönbein als eine dem Chlor oder Brom vollkommen analoge Materie, indem eine Platinplatte durch kurzes Eintauchen in Chlorgas ganz ähnlich geladen wird und durch Eintauchen in Wasserstoff ihre Ladung auf dieselbe Art verliert. Zur Bestätigung dieser Analogie wird das Verhalten des Ozons gegen oxydirbare Metalle und Flüssigkeiten angeführt. Hr. Schönbein stellt die Frage auf, ob es vielleicht ein flüchtiges Hyperoxyd des Wasserstoffs seyn könnte, verneint sie aber sogleich aus dem Grunde, dafs wir bis jetzt Chlor und Brom, die ihm analog sind, nicht als zusammengesetzt betrachten können. Er giebt zwar an, dafs sich mehrere Hyperoxyde voltaisch ganz ähnlich verhalten; da aber einmal aus unerwähnten Gründen vorausgesetzt war, dafs Ozon in dieselbe Kategorie mit dem Chlor gehören müsse, und da dieser Stoff nach unsern jetzigen Kenntnissen als elementar zu betrachten ist, müfste Ozon gleich-

falls ein elementarer Körper seyn. Dieses Raisonnement ist höchst eigenthümlich; es besteht darin, dafs von zwei Körperklassen, welche ähnliche Reactionen hervorbringen, der neue Stoff willkürlich der einen untergeordnet wird und nachher aus der allgemein angenommenen Unzersetzbarkeit der zu dieser Klasse gehörenden Stoffe geschlossen wird, der neue Körper müsse gleichfalls unzersetzbar seyn. Die Thatsache der Einfachheit des Chlors wird als Beweis angeführt, dafs ein Stoff, von dem die Analogie mit dem Chlor blofs vermuthet ist, gleichfalls elementar seyn müsse. Nachdem sich nun in neuerer Zeit die Zusammengesetztheit des Ozons herausgestellt hat, benutzt Hr. Schönbein seine Voraussetzung der Analogie zwischen Ozon und Chlor, um die alte Ansicht der Zusammengesetztheit des Letzteren als annehmbar vorzuschlagen, so wenig scheint er die Richtigkeit seiner Prämisse zu bezweifeln. Es ist aber diese Voraussetzung um so wunderbarer, als alle damit zusammenhängenden Thatsachen zu einer ganz entgegengesetzten führen müfsten. Dafs Ozon, ähnlich den Hyperoxyden, in der Hitze zerstört wird, wie Hr. Schönbein selbst gefunden hat, während man bis jetzt auf keine Art dahin gelangt ist, Chlor su zerstören, zeigte schon eine gröfsere Analogie mit den ersteren. Hr. Schönbein liefs sich aber dadurch von der einmal gefafsten Idee nicht abbringen und war dermafsen fest in der Ueberzeugung ihrer Richtigkeit, dafs er nicht zögerte, ihre Folgerungen durchzuführen und alle Ansichten der Naturforscher, die damit in Widerspruch standen, zu verwerfen und an ihrer Stelle willkürliche Hypothesen aufzustellen, die sämmtlich weniger Unterstützung hatten als die ursprünglichen und als deren Krone die Zerlegbarkeit des Stickstoffs angenommen wurde. Man mufs wahrlich bedauern, dafs bei den grofsen Hülfsmitteln, welche die jetzigen Kenntnisse der Naturwissenschaften einer gründlichen und sicheren Untersuchung und Ermittelung ihrer Wahrheiten darbieten, dennoch eine solche Erscheinung sich zeigen sollte.

Es würde uns übrigens zu weit führen und gegen Hrn. Schönbein auch ungerecht seyn, die Schlüsse weiter zu verfolgen, zu denen er durch eine grundlose Annahme gelangte, um so mehr, da er das irrthümliche dieser Schlüsse anerkannt und sie aufgegeben hat. Wir gehen jetzt zur Betrachtung einer Materie über, die sich bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf atmosphärische Luft bildet, und welche Hr. Schönbein als identisch mit dem elektrolytischen Ozon betrachtet.

Eine trockne Platin- oder Goldplatte, welche der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahts, aus dem positive oder negative Elektricität ausströmt, vorgehalten wird, bringt nach dieser Behandlung mit einer reinen Platte desselben Metalls in einer leitenden Flüssigkeit einen momentanen Strom hervor, bei dem sich erstere Platte negativ verhält. So lang die Platte mit dem Conductor in Berührung ist, nimmt sie keine Ladung an. Durch Wasserstoffgas wird die Ladung des Platins zerstört oder aufgehoben, und bei hinlänglichem Verweilen eine entgegengesetzte ertheilt. Erwärmung benimmt der Gold- sowohl als Platinplatte ihre Ladung. Erhitzen der Spitze, aus der die Elektricität ausströmt, oder Umwickeln derselben mit einem feuchten Lappen, verhindern das Auftreten des Geruchs und der Reaction auf Platin. Jodkaliumkleister, welches in dem Büschel gehalten wird, bläut sich. Lackmus wird durch halbstündige Einwirkung des elektrischen Büschels gebleicht.

Aus diesen Reactionen zieht Hr. Schönbein den Schlufs, dafs die hierbei zu Grunde liegende Materie identisch sey, mit der bei der Elektrolyse dem Sauerstoff beigemengten. Aus den eigenen Daten des Hrn. Schönbein glaube ich nun zeigen zu können, dafs dieser Schlufs vollkommen unhaltbar ist, dafs sogar hinreichende Thatsachen vorliegen, um einen sehr deutlichen Unterschied der beiden Stoffe darzuthun. Bei der Elektrolyse erscheint die riechende Materie blofs am positiven Pole; bei der Friktionselektricität dagegen sowohl am positiven, als am nega-

tiven Conductor. Auf elektrolytischem Wege entsteht sie in Berührung mit, und sogar durch Zersetzung von Wasser, während sie bei der Friktionselektricität gar nicht zum Vorschein kommt, wenn die Spitze des Conductors mit Wasser benetzt wird.

Dieser letzte Fall bezeichnet nicht allein einen wesentlichen Unterschied in der Erzeugung, sondern auch einen Gegensatz in den Eigenschaften beider Materien, der so weit geht, dafs man bei der Annahme, dafs das riechende Princip in beiden Fällen dasselbe sey, genöthigt wäre zu glauben, dafs die nämliche Flüssigkeit, in deren Gegenwart und sogar aus deren Masse es das einemal entsteht, schon in kleiner Menge seine Bildung das anderemal verhindere, oder ihn nach der Bildung zerstöre. Da nun keine Widerlegung oder Aufklärung dieser Thatsachen gegeben wird, so bleibt uns wohl keine Wahl, als den ihnen widersprechenden Schlufs der Identität der zwei Materien zu verwerfen oder ihn vorerst für unbegründet zu halten.

Interessant und von Wichtigkeit sind zwei Beobachtungen über einen eigenthümlichen Geruch, den Hr. Schönbein nach dem Einschlagen des Blitzes bemerkte und den er einer Wirkung des elektrischen Schlags zuschreibt. Ich gebe sie mit den eigenen Worten des Hrn. Verfassers: »Als zwölfjähriger Knabe befand ich mich eines Tages nur wenige Schritte von der Kirche meines Geburtsortes (Metzingen in Würtemberg) entfernt, als ein Blitz in deren Thurm schlug. Da zufälliger Weise die Kirchenthüre offen stand, so ging ich mit mehreren Personen unmittelbar nach erfolgtem Schlage in das Gebäude und bemerkte gleich bei meinem Eintreten einen ziemlich stark stechenden Geruch, den ich damals auch für schweflicht erklärte. Zu gleicher Zeit war das ganze Schiff der Kirche mit einem bläulichten Dunste erfüllt. Im vorigen Sommer traf der Blitz eine auf der hiesigen Rheinbrücke stehende kleine Kapelle; etwa sechs Stunden nachher kehrte ich nach meiner Wohnung zurück, die

etwa 150 Schritte von der Kapelle entfernt liegt. Meine Leute erzählten mir, daſs unmittelbar nach erfolgtem Blitzschlage das ganze Haus mit einem stechenden Qualm erfüllt worden sey, der mehrere Stunden bemerklich gewesen In den Zimmern, deren Thüren häufig geöffnet werden, konnte ich keinen Geruch mehr wahrnehmen, in dem Empfangszimmer aber, das an jenem Tage vor mir noch Niemand betreten hatte, bemerkte ich einen solchen ganz deutlich, und meine herbeigerufene Frau erklärte mir, daſs er, obwohl schwächer, ganz gleich mit dem von ihr beim Blitzschlage wahrgenommenen Geruch sey. Wenn ich von der Art desselben Andern eine Vorstellung geben sollte, so würde ich sagen, daſs es schwach nach Phosphor und schwefelichter Säure roch. Noch muſs ich beifügen, daſs in den Häusern meiner Nachbarn dieselben Geruchsbeobachtungen gemacht wurden, wie in meiner Wohnung.« Auffallend wäre es in der That, daſs in einem verschlossenen Raume, der sich so weit von der Stelle befand, wo der Blitz einschlug, eine Wirkung davon sich in der Erzeugung chemischer Verbindungen äuſsern sollte. Um irgend einen Schluſs daraus ziehen zu können, müssen aber mehr Thatsachen und Umstände bekannt werden. Die nicht selten bemerkte Aehnlichkeit des elektrischen Geruchs, mit dem bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entstehenden, gab Hrn. Schönbein Veranlassung, Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen, wodurch interessante Thatsachen entdeckt wurden. Ich werde eine möglichst treue Darlegung der Resultate, die er erlangt hat, zu geben versuchen, ohne aber die theoretischen Extasen, in die er bei Verfolgung des Gegenstandes zuweilen gerathen ist, ausführlich anzuführen.

Nasser Phosphor erzeugt in stagnirender Luft einen knoblauchähnlichen; aber vom Ozon leicht zu unterscheidenden Geruch, der bis zu einem gewissen Grade immer stärker wird. Gold oder Platin werden von dieser Atmosphäre dermaſsen geladen, daſs sie gegen reines Metall in verdünnter Säure sich

positiv verhalten. Die Fähigkeit, diese Ladung zu ertheilen, nimmt bei fortgesetzter Einwirkung des Phosphors auf die Luft bis zu einem gewissen Grade immer zu, alsdann sinkt sie allmälig bis Null herab, worauf die Luft eine solche Materie aufnimmt, dafs hineingetauchtes Platin im umgekehrten Sinne geladen wird, so dafs es sich gegen reines Metall negativ verhält. Zu gleicher Zeit ändert sich der Geruch der Atmosphäre in den eigentlichen Ozongeruch um. Durch langes Stehen mit Phosphor verliert die Atmosphäre diese Ladungsfähigkeit und erhält sogar die Positive wieder; hierzu mufs aber die Temperatur mehrere Grade über Null seyn.

In Luft, die Aetherdampf enthält, ebenso in reinem Sauerstoff, bringt Phosphor blofs die positive Ladungsfähigkeit hervor; dasselbe gilt für Luft, die Weingeistdampf, ölbildendes Gas oder Schwefelwasserstoff enthält.

Eine Platinplatte, welche durch die riechende Atmosphäre negativ geladen ist, wird durch Eintauchen in Wasserstoff neutralisirt, bei langem Verweilen sogar entgegengesetzt geladen. Dennoch soll wasserstoffhaltige atmosphärische Luft wie gewöhnliche wirken.

Leicht oxydirbare Metalle zerstören den Ozongeruch und zu gleicher Zeit das Vermögen, Platinblech negativ zu laden.

Die durch anfangende Einwirkung von Phosphor positiv geladene Atmosphäre reducirt metallisches Gold aus seinem Chlorid und verliert dabei Geruch und Ladungsfähigkeit. Hr. Schönbein hält es für bewiesen, dafs die Ursache dieser reducirenden Eigenschaft der über Phosphor gestandenen Atmosphäre, welche eine positive Ladung ertheilt, Phosphordampf seyn müsse, weil es ihm gelang, durch Bestreichen eines Goldstreifens mit Phosphor ihn positiv zu laden. Er gesteht zwar zu, dafs phosphatische Säure, die sich bekanntlich bei diesem Processe bildet, einen Strom in derselben Richtung hervorbringt, hält es aber für wahrscheinlicher, dafs Phosphordampf bei Gegenwart von

Sauerstoff existiren könne, als dafs nach dem Waschen, welches er versuchte, etwas Säure in der Atmosphäre zurückgeblieben wäre. Mit Bestimmtheit erklärt er die negativ ladende, nach Ozon riechende Materie für dieselbe, die sich bei der Elektrolyse und bei den elektrischen Funken erzeugt; da aber keine Identität zwischen beiden letzteren erwiesen ist, bliebe es immer noch zu entscheiden, auf welche dieser Materien diefs sich bezieht.

Es werden mehrere Reactionen angeführt, welche dahin deuten, dafs diese Phosphoratmosphäre dieselbe Substanz enthalte, die im elektrolytischen Sauerstoffe enthalten ist; diese sind Geruch, elektrisches Verhalten, Zerstörbarkeit durch reducirende Mittel etc. Chemisches und elektrolytisches Ozon bleichen Lackmuspapier, sowie der elektrische Büschel, woraus genügend hervorgehen soll, dafs scheinbar der elektrische Büschel, in der Wirklichkeit aber das durch elektrische Entladungen entbundene riechende Princip die organischen Farbstoffe gerade so zerstört, wie es das auf chemischem oder voltaischem Wege erzeugte Ozon thut, oder wie das Chlor oder Brom.

Bei diesen Schlüssen ist zu bemerken, 1) dafs aus der Thatsache, dafs ein in den Büschel gehaltener Stoff, unter Mitwirkung so vieler verschiedener Umstände, verändert wird, schwerlich hervorgeht, dafs man a priori das Resultat einem besonderen Umstand zuschreiben und den Einflufs aller anderen leugnen müsse. 2) Eben so wenig als man überhaupt aus Gleichheit der Endresultate auf Identität des Vorgangs oder der Mittel bei irgend einem Processe schliefsen darf, kann hier, selbst zugegeben, dafs die Ursache eine materielle sey und nicht in der Einwirkung des elektrischen Zustandes oder des Lichts liegen könne, behauptet werden, dafs diese materielle Ursache auf dieselbe Art wirke und dieselbe sey, wie eine beliebige andere, welche zu demselben Endresultate führt.

Ich lasse verschiedene Reagentien auf Indigblau einwirken

und finde, dafs eine grofse Anzahl davon die blaue in eine rothbraune Farbe umwandeln; soll ich denn aus dieser Thatsache schliefsen, dafs diese verschiedenen Reagentien auf dieselbe Art wirken und darauf noch den Schlufs bauen, dafs sie unter sich identisch seyn müssen, dafs Salpetersäure, Chlor, Chromsäure, die doch ganz verschiedene Producte, Kohlenstickstoffsäure, Chlor-isatin, Isatin hervorbringen, auf dieselbe Art einwirken, weil die blaue Farbe in eine rothbraune übergeht? und soll ich noch hierauf die Behauptung stützen, Salpetersäure, Chlor, Chromsäure wäre eins und dasselbe? Man könnte vielleicht einwenden, dafs die Analogie hier nicht vollkommen sey, insofern die Endproducte bei ihrer oberflächlichen Aehnlichkeit doch wesentlich von einander verschieden sind, während bei den Schönbein'schen Bleichversuchen die Endproducte möglicher Weise dieselben seyn können, was eine gröfsere Aehnlichkeit der Ursachen andeute. Ich behaupte aber, dafs selbst ein gelieferter Beweis der Identität der Producte keineswegs den der Identität der wirkenden Mittel mit sich führe.

Das Gegentheil anzunehmen, würde in der ganzen Wissenschaft eine Verwirrung einführen, ähnlich der Schönbein'schen. Ich nehme reines Eisencyanür, behandle es mit Chlor, so wird ihm Eisen entzogen und das Product ist ein blauer Körper. Ich behandele Eisencyanür mit Salpetersäure, so wird ihm Eisen entzogen und das Product ist derselbe blaue Körper. Mit Schwefelsäure gemengt und der Luft ausgesetzt, wird ihm beim Stehen an der Luft Eisen entzogen, während dieselbe blaue Materie erzeugt wird. In diesen und vielen anderen Fällen giebt es gleich viel Eisen ab und verwandelt sich in dieselbe Verbindung, wie die Analyse nachweist; die Wirkung ist also schlechterdings dieselbe; sind es denn auch die Reagentien? In dem betrachteten Falle hat Hr. Schönbein nicht so viel Grund zur Vermuthung einer Identität seiner Reagentien, als wir bei diesem haben; denn er weifs nicht, wie in diesem Beispiele der Fall war, ob die End-

producte dieselben sind; und dennoch sehen wir, dafs er die Reaction als Beweis der Identität der einwirkenden Stoffe anführt.

Wer mit der Natur der chemischen Reagentien vertraut ist, wird, glaube ich, sehen, dafs die von Hrn. Schönbein gewählten und als bezeichnend angeführten ganz allgemeine sind, welche von fast allen oxydirenden Substanzen auf scheinbar gleiche Weise afficirt werden. Die bleichende Einwirkung auf Pflanzenfarben ist eine Eigenschaft, welche allen sauerstoffreichen Materien, welche dieses Element leicht abgeben, so wie allen Stoffen, die auf den Wasserstoff eine bedeutende Anziehung äufsern, was bei Gegenwart von Wasser auf dasselbe hinausgeht, gemeinschaftlich besitzen. Bekanntlich sind es auch solche Substanzen, welche bei der Elektrolyse an der Anode erscheinen, das heifst sich elektronegativ verhalten. Das Hauptreagenz aber und das, auf welchem das Meiste beruht, ist Jodkalium, dessen blaue Färbung von Amylon als charakteristische Reaction der Gegenwart des Ozons angewandt und empfohlen wird: »Das einfachste Mittel, um die Identität des elektrischen, voltaischen und chemischen Ozons zu zeigen, ist der besagte jodkaliumhaltige Stärkekleister, welcher sofort blau oder blauschwarz wird, wenn er mit freiem Ozon in unmittelbare Berührung kommt.«

Das Jodkalium ist nun ein Salz, aus dem unter Einwirkung von freier Säure, die bei allen diesen Versuchen gegenwärtig war, fast jede leicht oxydirende Substanz Jod in Freiheit setzt. Es ist sogar erwiesen, dafs Jodwasserstoff von dem freien Sauerstoff der Atmosphäre zersetzt wird, da dasselbe eine dunkelrothe Farbe annimmt und Jodkrystalle ausscheidet. Es ist daher höchst willkürlich, bei der leichten Zersetzbarkeit einer Substanz, aus welcher unter ähnlichen Umständen, wie die bei der Einwirkung des elektrischen Funkens gegebenen, selbst die so schwer zersetzbare Schwefelsäure unter eigener Zersetzung Jod frei

macht, eine solche Reaction als Bezeichnung der Identität zweier Substanzen zu betrachten.

Dafs bei dem Durchschlagen des elektrischen Funkens durch feuchte atmosphärische Luft Salpetersäure gebildet wird, ist bekanntlich von Cavendish nachgewiesen worden.

Humphry Davy stellte dieselbe Verbindung durch Berührung mit glühendem Platindraht dar. Durch mehrmaliges Ueberschlagen des elektrischen Funkens über Lackmuspapier, welches mit Kali getränkt war, übersättigte Faraday diese Base bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure. Hr. Schönbein wufste also, dafs hierbei Salpetersäure gebildet wird; es konnte ihm auch unmöglich unbekannt seyn, dafs Jodkalium von Salpetersäure zersetzt wird, und dennoch zieht er es vor, Erscheinungen, welche nothwendig aus diesen Thatsachen folgen mufsten, durch die Annahme eines neuen Grundstoffs zu erklären, dessen Existenz in Widerspruch mit allen Theorien stand und auf der Voraussetzung ihrer Unrichtigkeit beruht.

Ueber die chemische Erzeugung des Ozons nach Schönbein, erschien vor einiger Zeit in den Berliner Jahrbüchern eine kritische Beurtheilung von Hrn. Prof. Fischer. Was das nähere der in dieser Arbeit entwickelten Ansichten betrifft, so verweise ich auf die Abhandlung selbst. Die hauptsächlichen Schlüsse bestanden, wenn ich mich richtig erinnere, in Folgendem:

1) Die Reaction des elektrolytischen Sauerstoffs rührt von einer Beimengung des Thénard'schen Wasserstoffhyperoxyds her.

2) Das sogenannte elektrische Ozon ist nichts anders als eine Oxydationsstufe des Stickstoffs.

3) Das durch Vermittlung von Phosphor erzeugte chemische Ozon besteht aus phosphorigter Säure.

Die werthvollen experimentellen Resultate de Marignac's sind so allgemein bekannt, dafs es wohl unnöthig seyn wird, ihrer ausführlich zu erwähnen. Sie haben bewiesen, dafs die

Erzeugung des Ozons unabhängig ist von der Gegenwart des Stickstoffs; dafs bei Zersetzung von Jodkalium durch chemisches Ozon nichts erzeugt wird, als jodsaures Kali und etwas weniges kohlensaures; ferner, dafs Ozon im feuchten Zustand auf Metalle oxydirend einwirkt. Bei diesen Versuchen bediente sich de Marignac des sogenannten chemischen Ozons, unter Annahme seiner Identität mit dem elektrolytischen. Beim Kochen von Bleihyperoxyd mit Schwefelsäure, welches nach Schönbein eine Methode der Darstellung von chemischen Ozon ist, fand de Marignac, dafs die Reactionen von salpetriger Säure herrühren, die sich bei Luftzutritt bildet. Die Erzeugung des Ozons nach Marignac und De la Rive beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch möglichst getrockneten Sauerstoff schreibt Hr. Schönbein der Gegenwart einer kleinen Menge Wasserdampf zu.

Aus Gründen, deren Entwickelung ich mir auf eine andere Gelegenheit vorbehalte, hatte ich die Bildung eines Wasserstoffhyperoxyds bei der Elektrolyse vermuthet. Versuche, welche ich mit der gröfsten Sorgfalt anstellte, zeigten, dafs durch Zersetzung von Ozon, Sauerstoff und Wasser erhalten werden und damit glaube ich den ersten und bis jetzt den einzigen Beweis geliefert zu haben, dafs Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sey. Als Beweis, dafs es den einfachen Salzbildern nicht analog seyn könne, führte ich die bleichende Einwirkung an, die es im trockenen Zustand äufsert, eine Eigenschaft, welche es vom Chlor scharf unterscheidet.

Mit der Feststellung der Thatsache, dafs sich Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse bildet, hatte ich den Zweck der Untersuchung erreicht; glaubte aber vor deren Veröffentlichung auch über die angebliche Erzeugung derselben Materie durch die Einwirkung von Phosphor einige Versuche anstellen zu müssen, um so mehr, da ihre Bildung unter solchen Umständen höchst auffallend wäre und dieselbe von Hrn. Schönbein

weder durch Gründe der Analogie unterstützt oder erklärt, noch durch Analysen bewiesen war.

Dafs ich unter solchen Umständen wenig Vertrauen auf die von Hrn. Schönbein behauptete Identität legte und ohne überwiegende Gründe nicht glauben konnte, dafs durch die Einwirkung einer höchst oxydirbaren Materie ein Hyperoxyd gebildet werde, kann man mir billiger Weise wohl nicht verdenken. Ich zog es vor, die Erscheinung durch eine weniger gewagte Hypothese zu erklären und stellte mir vor, dafs durch gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Phosphorsäure, deren Gegenwart bei dem Procefse ich nachwies, die Zersetzung des Jodkaliums bewirkt werde. Alle Versuche, die ich damals anstellte (und sie sind seitdem mit gleichem Erfolg wiederholt worden) stimmten mit dieser Ansicht überein, die ich mir daher auszusprechen erlaubte, als eine zu den Versuchen, welche ich vorlegte, scheinbar passende Erklärung.

Kurze Zeit darauf schrieb Herr Schönbein einen Aufsatz, in welchem er unter Wiederholung der bekannten Reactionen seine Ansicht über die Identität der auf den verschiedenen Wegen erzeugten Materien wiederholte, ohne aber neue Thatsachen oder irgend einer Erklärung einer solchen Anomalie vorzubringen. In diesem Aufsatz übergeht Hr. Schönbein meine Versuche über das elektrolytische Wasserstoffhyperoxyd mit Stillschweigen, auch hat er, so weit mir bekannt ist, in keiner Schrift sich darauf bezogen, obgleich er die Zusammensetzung des Ozons aus Wasserstoff und Sauerstoff als eine ausgemachte Sache betrachtet. So unangenehm und im allgemeinen störend bei dem Betrieb einer wissenschaftlichen Untersuchung Prioritätsstreitigkeiten sind, so eifrig und sorgfältig habe ich, um eine solche zu vermeiden, die Schönbein'schen Arbeiten durchgesucht, um die Versuche oder Argumente aufzufinden, worauf der Beweis dieser Zusammensetzung sich gründen könne, da ich wohl fühlte, dafs es für die Sache von hoher Wichtigkeit seyn müfste, jeden Beweis

für die fragliche Ansicht in Betracht zu ziehen. In Pogg. Annal. Bd. LXVII. S. 81 befindet sich folgende Stelle, die ich mit den eigenen Worten des Hrn. Schönbein anführe, um etwaige Mifsverständnisse zu verhindern. Hr. Schönbein hatte eben vorgeschlagen, um die Zusammensetzung des Ozons zu entscheiden, denselben Versuch, dessen Resultat ich schon in meiner kleinen Arbeit über Ozon mitgetheilt hatte (diese Annalen Bd. LIV, Seite 129, 130) anzustellen. Dieses erwähne ich nur nebenbei, weil man voraussetzen mufs, dafs so etwas blofs aus Vergessenheit geschehen konnte, da Hr. Schönbein die Arbeit gelesen hatte. Der Verfasser fährt alsdann fort: »bevor aber diese entscheidenden Versuche angestellt sind, halte ich an der Ansicht fest, dafs Ozon ein zusammengesetzter Körper sey, und aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe und thue dieses hauptsächlich aus folgenden Gründen: I. Das Ozon ist eine so stark riechende Substanz, dafs schon unwägbar kleine Mengen davon unsern Geruchssinn erregen. II. Unwägbar kleine Mengen davon vermögen schon das Jodkaliumkleister merklich zu bläuen.«

An dieser Stelle spricht sich Herr Schönbein bestimmter über seine Gründe aus, als an irgend einer anderen, die ich finden kann. Ich überlasse es dem allgemeinen Urtheile, ob mit solchen Gründen die Zusammensetzung eines Körpers nachgewiesen sey, und ob die darauf begründeten Ansprüche auf Priorität haltbar seyen.

Hierbei blieb nun die Sache, bis mich Hr. Prof. v. Liebig aufforderte, die Verhältnisse dieser merkwürdigen Reaction, welche Phosphor der atmosphärischen Luft ertheilt, weiter zu untersuchen. Zuerst wiederholte ich die Versuche, deren Resultate mich zu obiger Ansicht geführt hatten und erhielt eine vollkommene Bestätigung derselben; alsdann wurden solche neue Versuche ausgedacht, die den Schlufs am schärfsten und am genauesten zu prüfen geeignet schienen. Ich hatte

früher gefunden, dafs eine grofse Oberfläche von Phosphor der Luft die Reaction nimmt, die ihr durch wenig Phosphor ertheilt wird und schrieb dieses Resultat der vollständigeren Absorption des Sauerstoffs zu, welcher sonst mit der fein vertheilten Phosphorsäure übergeht. Wenn nun diese vergröfserte Phosphoroberfläche nicht anders als durch Absorption des freien Sauerstoffs wirkte, so müfste durch Beimengen von diesem Gas zu dem übergegangenen die alte Reaction wieder zum Vorschein kommen, denn fein vertheilte Phosphorsäure wird im einen, wie im andern Falle übergeführt.

Ein Gasometer voll atmosphärischer Luft wurde mit einer Glasröhre verbunden, die mit einem fein vertheilten Gemenge von Phosphor und Asbest gefüllt war. Die durchgetriebene Luft gab für sich, wie schon früher angegeben, mit Jodkalium und Stärkmehl keine Reaction, dieselbe kam auch durch Beimengung von Sauerstoff nicht zum Vorschein, woraus unzweideutig hervorgeht, dafs die Ursache des Unterschieds bei den beiden früheren Versuchen nicht in dem vorher erwähnten Umstand begründet war, dafs also eine andere Erklärung des Vorgangs, als die früher vorgeschlagene, zu suchen sey. Der eigenthümliche Phosphorgeruch war übrigens hierbei sehr deutlich zu bemerken.

Zunächst wurde Luft, die über wenig Phosphor langsam gestrichen war und die in hohem Grade die Reactionen des Ozons besafs, mit verschiedenen Reagentien behandelt und ihre Einwirkung darauf studirt.

Kalkwasser, das in einem Liebig'schen Kaliapparat enthalten war, gab bei dem langsamen Durchstreichen der ozonhaltigen Luft einen Niederschlag von reinem, phosphorsaurem Kalk, benahm aber der Luft nicht die Fähigkeit auf Jodkaliumkleister zu reagiren. Dieser Versuch wurde mehrmals mit gröfster Sorgfalt und mit gleichem Erfolg wiederholt, die Luft behielt auch ihren Ozongeruch bei. Er beweist, dafs zur Reaction nicht unmittelbar die Gegenwart einer Säure des

Phosphors nothwendig ist, denn diese wurde, wo nicht ganz vollständig zurückgehalten, doch gewifs an Menge sehr vermindert, ohne eine Schwächung der Wirkung zur Folge zu haben. Auf gleiche Art schliefst er salpetrige Säure aus, deren mögliche Bildung, wie wir später sehen werden, in Betracht gezogen werden mufste.

Kupfervitriollösung, durch welche die riechende Luft auf ähnliche Art geleitet wurde, zeigte keine Einwirkung darauf. Eisenoxydullösung zerstörte, unter Bildung von Oxyd, vollständig den Ozongeruch und zu gleicher Zeit die Fähigkeit, auf Jodkaliumkleister zu reagiren. Eisenoxydlösung zeigte keine Einwirkung.

Zinnchlorür zerstörte den Geruch und die Reaction vollständig; Chlorid dagegen gar nicht.

Ich übergehe ähnliche Reactionen, welche zu demselben Resultate führten, sowie eine grofse Anzahl, die kein Resultat ergaben, da es mir scheint, dafs die eben beschriebenen hinreichend sind, um die Angaben des Herrn Schönbein zu bestätigen, dafs die durch Einwirkung des Phosphors erzeugte Materie im Allgemeinen sich dem elektrolytischen Ozon ähnlich verhalte. Betrachten wir nun die erlangten Resultate, so bemerken wir zuerst, dafs bei der Bildung nichts gegenwärtig war als Phosphor, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff oder Verbindungen unter denselben, dafs also die entstehende Substanz entweder eins dieser Elemente, oder eine Verbindung unter ihnen seyn müsse; da aber keines von diesen Elementen im freien Zustande die mächtig oxydirenden Eigenschaften besitzt, welche unserer Substanz zukommen, so beschränkt sich die Untersuchung auf die Verbindungen, die entweder Sauerstoff enthalten und mit grofser Leichtigkeit abgeben, oder die eine mächtige Anziehung zum Wasserstoff besitzen. Dafs es keine Säure des Stickstoffs seyn könnte, geht aus dem Versuche, wobei es durch Kalkwasser nicht zurückgehalten wurde, deutlich

hervor, dasselbe gilt auch für die Oxydationsstufen des Phosphors, wenn eine von diesen auch solche Reactionen hervorbringen könnte; es bliebe uns demnach von Sauerstoffverbindungen dieser Elemente nur noch die des Wasserstoffs und zwar ein Hyperoxyd zu untersuchen übrig.

Auch finden wir, dafs die Reactionen des Wasserstoffhyperoxyds, dessen Bildung man bei der Elektrolyse des Wassers nachwiefs, mit denen dieser Materie übereinstimmen, dafs also die von Hrn. Schönbein behauptete Identität existiren könne. Wie soll man sich aber erklären, dafs bei diesem Processe sich eine Substanz bilde von so entgegengesetzten Eigenschaften zu denen des Phosphors, dafs sie sogar davon zersetzt wird und überhaupt in ihrer Gegenwart nicht existiren kann. Hierüber giebt uns Hr. Schönbein auch nicht den geringsten Aufschlufs oder Erklärung; denn solche Ausdrücke, als dafs sich der Phosphor eines stark katalytischen Vermögens erfreue (Pogg. Annal. Bd. LXV. S. 166), kann man wohl keine Erklärung nennen. Es scheint sogar, als fühlte er nicht den Mangel davon, denn er sieht einmal die Sache als abgemacht an und betrachtet die Bildung des Ozons als etwas so klares, dafs er sogar daraus die Salpetersäurebildung, über die man verhältnifsmäfsig weit mehr weifs, abzuleiten sucht.

Es mag übrigens eine Erscheinung noch so schwierig aufzuklären seyn, es mag noch so unmöglich seyn, die Ursache davon aufzufinden, so dürfen wir wegen dieser Schwierigkeit oder dieser Unmöglichkeit die Aufgabe nicht unberührt lassen und ohne die Eroberung auch nur versucht zu haben, uns demüthig mit der Unwissenheit zufrieden geben. Selbst wenn es mit gröfster Mühe nicht gelingen sollte, die gesuchte Erklärung aufzufinden, so wird durch Analyse und Zergliederung der Schwierigkeit, durch Darlegung des eigentlichen Knotens, die Aufmerksamkeit darauf gerichtet und der Weg gezeigt und theilweise vielleicht gebahnt, den neue Untersuchungen ein-

schlagen müssen, um ihre Lösung zu erreichen. In dieser Absicht lege ich folgenden Versuch einer Erklärung zur Beurtheilung vor, in der Hoffnung, dafs man wenigstens eine gewisse Vorstellung des Vorgangs daraus gewinnt, die fernere Untersuchungen veranlafst, wodurch sie entweder bestätigt, oder durch eine bessere ersetzt werden mag.

Es giebt vielleicht wenige Processe, deren Einflufs so allgemein eingreifend und mächtig sich erweist, und welche daher die Aufmerksamkeit der Chemiker so viel beschäftigt haben, als die, welche mit den Ausdrücken Fäulnifs und Verwesung bezeichnet werden. Auch gehört sicherlich die Erklärung ihres Vorgangs, wie wir sie von Liebig erhalten haben, zu den wichtigsten Fortschritten, welche die theoretische Chemie aufzuweisen hat; denn wir haben daraus eine auf positiv bekannten Thatsachen beruhende Vorstellung gewonnen, wo man sich sonst entweder mit Annahmen zu behelfen suchte, oder durch Bildung von neuen Namen sich unvermögend zeigte, mit den bis jetzt mit Worten bezeichneten Ideen auszukommen. Ich glaube nun zeigen zu können, dafs die Bildung eines Hyperoxyds unter so scheinbar merkwürdigen Umständen bei genauerer Betrachtung nicht allein aus diesem Princip erklärbar, sondern eine ganz natürliche Folge davon ist.

Bei der Einwirkung des Phosphors auf atmosphärische Luft geht eine Oxydation vor sich, deren Endproducte ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure einerseits und reine Phosphorsäure, die keine Spur phosphoriger Säure enthält, anderseits sind. Ersteres bildet mit Wasser, welches es der Luft entzieht, eine saure Flüssigkeit, die beständig vom Phosphor herunter fliefst, letztere dagegen bildet den weifsen Nebel, den man in der Luft bemerkt, die über Phosphor gestrichen ist. Sie ist also mechanisch suspendirt und keineswegs aufgelöst. Es ist nun absolut unmöglich, dafs diese Phosphorsäure als solche von der Luft in die Höhe gerissen und fortgeführt worden ist;

die Thatsache ihrer Gegenwart als Nebel in der Luft ist nur daraus zu erklären, dafs sie sich durch Oxydation irgend einer dampfförmigen Substanz bildete. Dafs aber eine solche Oxydation in der That vor sich geht, ist auch dadurch erwiesen, dafs die um den Phosphor befindliche Säure eine niedrigere Oxydationsstufe ist, während, wenn die nebelförmige einen blofs mechanischen Ursprung hätte, sie dieselbe Zusammensetzung besitzen müfste. Es ist also klar, dafs von der Oberfläche des sich oxydirenden Phosphors etwas verdampft, was unter Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure übergeht. Gleichgültig zu diesem Zweck und schwer zu entscheiden ist es, ob die dampfförmige Materie Phosphor oder phosphorige Säure ist.

Die Oxydation geht aber in Berührung mit einer anderen Materie vor sich, welche fähig ist, denselben Procefs unter obwaltenden Umständen einzugehen. Phosphorige Säure oder Phosphor befindet sich mit Wasserdampf und Sauerstoff zu gleicher Zeit in Berührung, seine Anziehung zu diesem Elemente bewirkt, dafs es sich damit verbindet und der Wasserdampf nimmt Antheil an dem Procefs und oxydirt sich gleichfalls.

Wenn Platin, das mit Silber legirt ist, bei der Oxydation dieses Metalls durch Salpetersäure gleichfalls oxydirt wird; wenn Stickgas mit hinreichend viel Wasserstoff gemengt bei der Verbrennung dieses Wasserstoffs mitverbrennt; wenn Ammoniak in Berührung mit Alkalien verwesender vegetabilischer Substanzen in Salpetersäure übergeht; wenn wir in diesen und so vielen andern Fällen Beispiele einer Uebertragung oder Mittheilung von Zuständen haben, warum sollte denn der Wasserdampf in Berührung mit einer dampfförmigen Substanz, die sich ohne merkliche Temperaturerhöhung oxydirt und ein Product liefert, das keine zersetzende Einwirkung auf Wasserstoffhyperoxyd ausübt, von dieser allgemeinen Regel eine Ausnahme bilden?

Die Gründe für die Annahme der Bildung eines Hyperoxyds bei diesem Procefs, sind also dreierlei: I. Die Reactionen der

Substanz sind dieselben, welche dem flüchtigen Hyperoxyd zukommen. II. Es besitzt diese Substanz Eigenschaften, wie z. B. die Unlöslichkeit in Kalkwasser, welche der salpetrigen Säure, die man hier noch vermuthen könnte, nicht zukommen. III. Bei genauer Untersuchung des Vorgangs erscheint die Bildung einer solchen Verbindung nicht allein erklärlich, sondern auch wahrscheinlich. Dafs sich dieselbe Substanz bei solchen Oxydationen nicht bildet, die bei hoher Temperatur bei Gegenwart von Wasser vor sich gehen, ist ganz natürlich, da sie bei einer hohen Temperatur nicht existiren kann.

In einer Brochüre, welche unter dem Titel: »Ueber die langsame und rasche Verbrennung an der Luft", erschienen ist, beschreibt Herr Schönbein unter vielen bekannten auch einige bisher nicht bekannte Vorgänge, bei denen sich Materien bilden, welche mit dem Wasserstoffhyperoxyd die Reaction auf Jodkalium gemeinschaftlich haben. Hr. Schönbein findet, dafs, wenn ein Jodkaliumkleisterpapier an die Spitze einer Weingeistflamme gehalten wird, keine Bläuung eintritt, dafs aber, wenn man mittelst eines Löthrohrs durch die Flamme bläst, an der Stelle, wo das hierdurch erzeugte Gemenge von Weingeistdampf und Stickgas verbrennt, also an der Spitze der Löthrohrflamme, sich salpetrige Säure bildet, die eine blaue Reaction hervorbringt, was ihm wohl jeder Chemiker hätte voraus sagen können; allerdings giebt er nicht an, dafs sich hierbei salpetrige Säure bildet, sondern stellt die Beobachtung der Bläuung unerklärt hin. Andere seiner Versuche lenken die Aufmerksamkeit auf die Entstehung von Substanzen, die, wie es scheint, noch nicht bemerkt worden sind, nirgends ist aber eine Analyse, wenn auch nur eine qualitative des Körpers versucht worden, nirgends ist er isolirt, oder in seinen physikalischen Eigenschaften untersucht. Statt diese ersten Punkte aufzuklären, wird eine grofse Anzahl Reactionen angeführt, die von dem Gemenge der neuen Substanz mit anderen Substanzen hervorgebracht wer-

den und die im allgemeinen darauf hinausgehen, oxydirende Eigenschaften anzuzeigen. Das Thatsächliche besteht in Folgendem : wenn in einem Gemenge von Aetherdampf und atmosphärischer Luft ein mäfsig stark (dieser Ausdruck ist nicht durch Thermometergrade erklärt) erwärmter Platindraht eingeführt wird, so macht sich eine leuchtende Erscheinung in der Umgebung dieses Drahts im Dunkeln bemerkbar. Diese langsame Verbrennung erzeugt eine scharf riechende Materie, die in Wasser löslich ist; durch Destillation einer Jodkaliumlösung, die durch Schütteln mit dieser Materie eine braunrothe Farbe angenommen hatte, erhielt Schönbein eine aus gelblichen, glänzenden Schuppen bestehende Materie, die er für Jodätherin hielt; Analyse giebt er keine davon an. Cyanüre werden von dieser Materie in Cyanide verwandelt, Schwefelwasserstoff, Schwefelblei, Schwefelantimon, Jod, leicht oxydirbare Metalle, schwefelige Säure werden davon oxydirt. Indigo wird gebleicht. Diese Materie vermag Platin, das in ihre Atmosphäre gehalten wird, nicht negativ zu laden, auch bleicht sie nicht Lackmuspapier; welche zwei Reactionen mit ihrem ganz entgegengesetzten Verhalten gegen Wasser sie hinreichend von dem flüchtigen Wasserstoffhyperoyd unterscheiden. Hr. Schönbein hat nun gefunden, dafs durch Behandlung von Ozon mit ölbildendem Gase eine ähnlich riechende Materie hervorgebracht wird, welche dieselben Reactionen besitzt, woraus er folgenden Schlufs zieht. „Aus diesen Thatsachen scheint jetzt schon mit Gewifsheit hervorzugehen :

»1) dafs bei der Reaction des Ozons auf ölbildendes Gas dieselbe Verbindung entsteht, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfs in atmosphärischer Luft erzeugt;

»2) dafs diese Verbindung aus Ozon und Aetherin bestehe und

»3) dafs dem Ozonätherin der stechende Geruch angehöre, welcher bei der langsamen Verbrennung des Aethers oder Weingeistdampfes zum Vorschein kommt.«

Das Elaylozonid soll wahrscheinlich aus 1 Aeq. Ozon und 1 Aeq. Elayl bestehen, was aus der Analogie des Ozons mit dem Chlor geschlossen wird. Der erste Schlufs, dafs sich die nämliche Substanz in beiden Fällen bildet, hat in der That in der angegebenen Gleichheit der Reactionen eine grofse Stütze. Dafs aber dieses Product eine Verbindung seyn soll von dem Wasserstoffhyperoxyd mit ölbildendem Gas, ist ebenso unbewiesen als unwahrscheinlich. Wie soll eine Substanz, von der man weifs, dafs sie die heftigsten oxydirenden Eigenschaften besitzt, wie Schönbein selbst nachgewiesen und angenommen hat, die selbst ein edles Metall hyperoxydirt, die alle organischen Farbstoffe, mit denen man sie zusammengebracht hat, vollkommen zerstört, die selbst das schwer oxydirbare Jod in Jodsäure verwandelt, sich als Ganzes mit einem der wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe vereinigen? Es wäre aber Zeitverlust, Gründe *gegen* eine Ansicht zu suchen, *für welche* keine sich anführen lassen, wir übergeben daher das Weitere hierüber. Es ist überhaupt wohl nicht zulässig, bei einem Processe, welcher die Bildung vieler verschiedenartigen Substanzen zuläfst, willkürlich eine besondere vorauszusetzen und zwar gerade eine Substanz, deren mögliche Existenz nicht nachgewiesen wurde.

Hr. Schönbein sucht durch Behauptung einer Analogie des Verhaltens zwischen Ozon und Chlor, eine allgemeine Wahrscheinlichkeit für eine solche Zusammensetzung zu geben. „Da nach den Ergebnissen meiner neuesten Untersuchungen das Ozon bis auf seine geringfügigsten Eigenschaften hinaus die schlagendste Aehnlichkeit mit dem Chlor zeigt, so erscheint es wahrscheinlich, dafs das Ozonätherin eine dem Elaylchlorür analoge Zusammensetzung habe." Aus folgender Vergleichung zwischen einigen Reactionen des Ozons und des Chlors, mag man beurtheilen, ob eine solche Analogie „bis auf die geringfügigsten Eigenschaften" existire :

1) Ozon wird durch die Hitze zersetzt in Wasser und Sauerstoff.	1) Chlor hat man bis jetzt auf keine Art zersetzen können.
2) Ozon wird von elektropositiven Metallen zersetzt.	2) Chlor verbindet sich als Ganzes mit Metallen.
3) Trockenes Ozon bleicht Lackmus.	3) Trockenes Chlor nicht.

Es liefsen sich noch genug Fälle anführen, die einen deutlichen und wesentlichen Unterschied der beiden Stoffe beweisen, das Angeführte mag aber genügen, um den Werth der aus der behaupteten Analogie gezogenen Schlüsse beurtheilen zu können.

Hr. Schönbein führt eine ähnliche Vergleichung der Eigenschaften beider Stoffe vor, worin mehrere irrthümliche Angaben vorkommen; er sagt z. B., dafs schweflige Säure von Chlor in Schwefelsäure übergeführt werde, während es bekannt ist, dafs das Product dieser Einwirkung, die Chlorschwefelsäure, erst bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und Schwefelsäure übergeht. Chlor bedeutet nicht auf deutsch Chlor und Wasser, eben so wenig als A bedeutet A + B. Hr. Schönbein hat übrigens eine solche Verwechselung gemacht, indem er von Chlor spricht und ihm Reactionen zuschreibt, welche es allein nicht hervorbringt, die unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers jedoch entstehen.

Dafs durch Zusammenbringen von Chlor mit Wasser dieses Gas sich theilweise mit den Elementen des Wassers verbindet, ist bekanntlich schon nachgewiesen worden; man hat sogar gezeigt, dafs sich die Sauerstoffverbindung von der Salzsäure trennen läfst durch Anwendung der Eigenschaft dieser letzteren, sich eines Theils der Base irgend eines auflöslichen Salzes zu bemächtigen, während die freibleibende unterchlorige Säure sich rein überdestilliren läfst. Dieser Sauerstoffverbindung ist auch unstreitig die Analogie mit Ozon zuzuschreiben, welche das Ge-

menge von Chlor mit Wasser nach Schönbein's Beobachtung zeigt.

Mit dem Unterschiede der Flüchtigkeit ist gerade so viel Analogie zwischen Chlor und Eisensäure oder Mangansäure, als zwischen Ozon und Chlor.

In dem Vorhergehenden wird man eine zwar unvollständige, aber so weit sie reicht, wie ich glaube, treue Darstellung der Sache finden. Ich bedaure herzlich, dafs ich dabei so oft Veranlassung nehmen mufste, Einwendungen gegen die Schönbein'schen Schlüsse und sogar Schliefsverfahren mir zu erlauben; da es aber nur in der Absicht geschah, das Unbegründete oder Unrichtige hervorzuheben, so wird die Bezeichnung etwaiger Irrthümer darin, die den doppelten Nachtheil hätten, der Sache zu schaden und Hrn. Schönbein Unrecht zu thun, mir besonders erwünscht seyn und sicherlich eine freudige Anerkennung von meiner Seite finden.

Bei der Durchsicht der bezeichneten Schriften wird man übrigens meine Versicherung bestätigt finden, dafs in dieser Notiz alle unnöthige Opposition gegen die Schönbein'schen Ansichten vermieden wurde, indem ich gern einem Schreib- oder Druckfehler solche Eigenthümlichkeiten zuschreibe, die in den Schriften eines Chemikers kaum auf andere Art vorkommen.

In diesem Sinne wurden z. B. unter andern gewisse Stellen mit Stillschweigen übergangen, worin die einfache Bildung von salpetrigsaurem Kali durch Erhitzen des Nitrats und die ausgezeichnet starke Reaction, welche es bei Zusatz von Säure mit dem allgemeinen Reagenz Jodkaliumkleister giebt, nicht anders als durch eine Zersetzung des Stickstoffs und Bildung von Ozonkalium erklärt wurde.

Notiz über die Constitution des Oenanthols; von *Demselben*.

Dieses merkwürdige Product der trockenen Destillation des Ricinusöls ist nach seinem Entdecker Bussy als das Aldehyd der flüchtigen Säure zu betrachten, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Oel erhalten wird, der Oenanthylsäure nach Tilley. Die paar Versuche, deren Resultate ich hier mittheile, machen keine Ansprüche auf Vollständigkeit, indem mich anderweitige Beschäftigungen nöthigten, die Arbeit unvollendet stehen zu lassen. Sie waren auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig unternommen worden, dessen gütiger Leitung ich mich dabei zu erfreuen hatte.

Bei der Darstellung des Aenanthols befolgte ich genau die Vorschrift des Hrn. Bussy, welche sich als recht zweckmäfsig erwies. Im Durchschnitt erhielt ich etwa $^1/_{10}$ des Volums des angewandten Ricinusöls an reiner Substanz.

Nachstehende Analysen, deren Material aus verschiedenen Destillationen genommen wurde und deren Kochpunkt zwischen 155 — 156° lag, bestätigen hinreichend die von Hrn. Bussy gefundene Zusammensetzung:

I. 0,274 Grm. Oenanthol gaben 0,737 Grm. Kohlensäure und 0,308 Grm. Wasser.

II. 0,322 Grm. gaben 0,868 Grm. Kohlensäure und 0,359 Grm. Wasser.

Die Formel: $C_{14}\ H_{14}\ O_2$ giebt:

		I.	II.
14 Aeq. Kohlenstoff	73,59	73,3	73,5
14 » Wasserstoff	12,28	12,4	12,4
2 At. Sauerstoff	14,03	14,3	14,1.

Bussy gelang es nicht, durch Kali eine Zersetzung des Oenanthols hervorzubringen. — Meine Versuche haben ein anderes Resultat ergeben. — Durch Behandlung mit concentrirtem wässerigem Kali fand eine sehr merkliche Temperaturerhöhung des Gemenges Statt, während sich der Geruch des obenaufschwimmenden Oels sehr deutlich veränderte. Nach längerer Einwirkung wurde das Oel abgehoben, mit Wasser mehrmals gewaschen und nach vollständigem Trocknen der Destillation unterworfen, wobei der Kochpunkt beständig stieg, während unter Zersetzung des Oels ein Gemenge von Oel und Wasser überging.

Aus dieser Reaction geht zwar schon hervor, dafs das Kali eine Zersetzung hervorgebracht hatte, zur gröfseren Sicherheit wurde jedoch eine Analyse des übergegangenen Oels gemacht.

0,276 Grm. gaben 0,830 Grm. Kohlensäure, entsprechend 82,1 pC. Kohlenstoff.

Das Wasser ging verloren.

Dieser Ueberschufs von 9 pC. Kohlenstoff beweist genügend, dafs das Oel kein Aenanthol mehr war. Da sich aber das Oel bei der Destillation zersetzt hatte, liefs sich aus dieser Zusammensetzung kein Schlufs auf die Natur der Reaction mit Kali bilden.

Um hierüber einigen Aufschlufs zu bekommen, wurde die alkalische Flüssigkeit selbst untersucht. Nach vollständiger Entfernung alles darauf schwimmenden Oels wurde sie mit Weinsäure übersättigt, wobei eine ölige Säure ausgeschieden wurde, die sich allmälig auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte. Bei der Destillation des Gemenges ging eine milchige, stark sauer reagirende Flüssigkeit über, auf der einige Oeltropfen schwammen.

Durch Zusatz von Ammoniak löste sich das Ganze auf; die genau neutralisirte Flüssigkeit, mit Chlorbarium versetzt, liefs

allmälig ein in prächtig glänzenden Schuppen krystallisirtes Salz fallen.

Dieses Barytsalz bei 100° getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0,507 Grm. gaben 0,7857 Grm. Kohlensäure und 0,3071 Grm. Wasser.

II. 0,174 Grm. gaben 0,2727 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

III. 0,119 Grm. gaben 0,070 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,269 Grm. gaben 0,159 „ „ „

welche Zahlen genau mit der Zusammensetzung des önanthylsauren Baryts übereinstimmen, wie man aus Folgendem ersieht:

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
14 Aeq. Kohlenstoff	42,51	42,7	42,2	„	„
13 „ Wasserstoff	6,57	7,0	6,7	„	„
3 At. Sauerstoff	12,16	„	„	„	„
1 „ Baryt	38,76	„	„	38,6	38,8.

Die Formel des Salzes ist also:

$$C_{14}\ H_{13}\ O_3\ BaO;$$

gleich dem von Tilley analysirten önanthylsaurem Baryt, mit dessen Eigenschaften diese Verbindung in jedem Punkte übereinstimmt.*)

Oenanthylsaures Silberoxyd.

Zur weiteren Controle wurde auch noch die Silberverbindung dargestellt und analysirt. Sie wurde nach Tilley durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd bereitet.

I. 0,224 Grm. dieses Salzes gaben 0,290 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

---

*) Diese Annal Bd. XXXIX S. 164.

II. 0,403 Grm. gaben 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

III. 0,251 Grm. gaben 0,1146 Grm. metallisches Silber.

IV. 0,200 Grm. gaben 0,091 Grm. Silber.

Die Formel : C_{14} H_{13} O_{3} AgO giebt :

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
14 Aeq. Kohlenstoff	35,44	35,3	35,1	»	»
13 » Wasserstoff	5,48	5,7	5,6	»	»
4 At. Sauerstoff	13,58	»	»	»	»
1 » Silber	45,5	»	»	45,6	45,5.

Vor der Einwirkung des Kalis auf das Oel, war in diesem keine freie Säure enthalten, da seine Reaction auf Lackmuspapier kaum merklich war. Die Säure, deren sich das Kali bemächtigte, mufste folglich von einer Zersetzung des Aenanthols selbst herrühren. Es war also zu ermitteln, auf welche Art dieses vor sich gehen konnte und welche andere Verbindung oder Verbindungen dabei hervorgebracht wurden.

Die natürlichste und wahrscheinlichste Erklärung der Sache schien mir die, dafs man sich das Atom des Oels verdoppelt denkt und dieses als zusammengesetzt betrachtet aus der gefundenen Säure und einem organischen Oxyd, welches in demselben Verhältnifs zu ihr steht, als das Aethyloxyd zur Essigsäure; also folgendermafsen :

$$2\ (C_{14}\ H_{14}\ O_{2}) = C_{14}\ H_{13}\ O_{3} + C_{14}\ H_{15}\ O.$$

Man kann also das Oel als eine zusammengesetzte Aetherart betrachten, analog dem essigsauren Aethyloxyd.

Bei der Zersetzung mit Kalihydrat müfste neben dem Kalisalz ein Hydrat dieses Oxyds, ein Alkohol entstehen, vorausgesetzt, dafs dieser von dem überschüssigen Kali nicht zersetzt werde.

Wir haben oben gesehen, dafs das nach Behandlung mit Kali zurückbleibende Oel sich bei der Destillation in einen sehr

kohlenstoffreichen Körper und in Wasser zersetzt, dafs also der Alkohol, wenn er existirt, für sich nicht destillirbar ist. Eine Portion dieser Substanz wurde daher ohne vorhergegangene Destillation untersucht. Sie war durch Waschen mit Wasser vollständig von allem anhängendem Kali befreit und durch Stehen über Chlorcalcium getrocknet worden.

0,225 Grm. davon lieferten bei der Verbrennung 0,630 Grm. Kohlensäure und 0,2535 Grm. Wasser, entsprechend 76,3 pC. Kohlenstoff und 12,5 pC. Wasserstoff.

Dieselbe Substanz mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium getrocknet, gab von 0,246 Grm. 0,691 Grm. Kohlensäure und 0,276 Grm. Wasser, entsprechend 76,49 pC. Kohlenstoff und 12,4 pC. Wasserstoff.

Ein Alkohol von der Zusammensetzung : C_{14} H_{16} O_2 verlangt 72,4 pC. Kohlenstoff und 13,8 pC. Wasserstoff, welche Zahlen von den gefundenen zu weit abstehen, als dafs der Unterschied von einem Beobachtungsfehler herrühren könnte. Ein anderer Versuch, bei dem nach längerer Behandlung in der Kälte das Oel über verdünnte Kalilauge destillirt wurde, gab ein Product, welches bei der Verbrennung aus 0,238 Grm. 0,627 Grm Kohlensäure und 0,266 Grm. Wasser lieferte, entsprechend 71,8 pC. Kohlenstoff und 12,49 pC. Wasserstoff.

Ein andermal wurde eine alkoholische Lösung von Oenanthol mit trockenem Kalihydrat behandelt und nach halbstündiger Digestion mit Wasser verdünnt, wobei sich ein Oel ausschied, von dem 0,205 Grm. über Chlorcalcium getrocknet 0,581 Grm. Kohlensäure und 0,236 Grm. Wasser lieferten, entsprechend 77,1 pC. Kohlenstoff und 12,7 pC. Wasserstoff.

Es ist aus diesen Resultaten klar, dafs bei der Einwirkung des Alkalis die Zersetzung nicht so einfach vor sich geht, als sie obige Formel angiebt. Wahrscheinlich wird das Product, welches zuerst entsteht, durch fortgesetzte Einwirkung des Alkalis verändert.

Es wurden noch mehrere Analysen von Substanzen aus verschiedenen Bereitungen angestellt, die aber so wenig Uebereinstimmung untereinander zeigten, als die schon angeführten.

Es mögen noch folgende Reactionen erwähnt werden, die einiges Licht auf die Constitution zu werfen scheinen.

Oenanthol wurde in ungefähr seinem vierfachen Volum Alkohol gelöst und durch diese Flüssigkeit ein Strom Salzsäuregas geleitet, bis ein bräunliches, stark rauchendes Gemenge erhalten wurde. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein Oel aus, welches kein Oenanthol war. Mit Wasser lies es sich leicht destilliren und stellte alsdann eine farblose, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit dar. Sie wurde vom Wasser abgehoben und für sich destillirt, unter genauer Beobachtung der Temperatur. Die Destillation ging sehr leicht und ohne Zersetzung vor sich, indem alles bis auf den letzten Tropfen überdestillirt werden konnte, ohne dafs sich irgend eine Färbung zeigte.

I. 0,315 Grm. der zwischen 187 — 190° übergegangenen Flüssigkeit gab 0,787 Grm. Kohlensäure und 0,332 Grm. Wasser.

II. 0,172 Grm., vom Kochpunkt 190 — 192°, lieferten 0,432 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

Hiernach enthält das Oel die Elemente von Oenanthsäure und Aethyloxyd, wie man aus der Zusammenstellung ersieht :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
18 Aeq. Kohlenstoff	68,35	68,2	68,4
18 „ Wasserstoff	11,4	11,7	11,3
4 At. Sauerstoff	20,25	20,1	20,3.

Seine Formel ist :

$$C_{14}\ H_{13}\ O_3 + C_4\ H_5\ O.$$

Die Bildung einer solchen Verbindung unter diesen Umständen wird leicht erklärlich aus der obigen Betrachtungsweise

der Constitution des Oenanthols. Die zuerst einwirkende Salzsäure scheidet die fette Säure aus ihrer Verbindung mit dem Oxyd, indem sich die Chlorverbindung des Radicals bildet.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_{12}\ O_{2} \\ C_{14}\ H_{15}\ O \end{matrix}\right\} + Cl\ H = C_{14}\ H_{12}\ O_{2}\ aq. + C_{14}\ H_{15}\ Cl$$

Durch die weitere Einwirkung der Salzsäure wird die fette Säure aetherificirt, wie in so vielen bekannten Fällen.

Um dieses Vorgangs sicher zu seyn, müfste man übrigens die Bildung der Chlorverbindung nachweisen, die hier angenommen wird, was mir nicht gelungen ist. Die saure weingeistige Flüssigkeit, von der sich die oben beschriebene und analysirte Aetherart, beim Verdünnen mit Wasser, ausgeschieden hatte, wurde nach Entfernung von allem darin vertheilten Oel durch Filtration, mit Kali schwach übersättigt und der Destillation unterworfen. In dem wasserhaltigen Alkohol, der überging, war aber nichts Fremdartiges zu bemerken. Es wäre übrigens sehr zu wünschen, dafs man diesen Versuch mit Sorgfalt wiederholte oder andere zu demselben Zwecke anstellte, indem ich verhindert wurde, den Gegenstand so ausführlich zu untersuchen, als seine Wichtigkeit es verlangt.

Einwirkung des Chlors auf Oenanthol.

Chlorgas wird leicht und reichlich von Oenanthol unter Bildung von Salzsäure absorbirt. Das Product ist ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch, welcher etwas an den des Kautschuks erinnert. Es sinkt in Wasser zu Boden, scheint aber selbst durch langes Zusammenstehen damit nicht zersetzt zu werden. Es wurde von Salzsäure, die nach mehrmaligem Abspülen mit Wasser ihm noch anhing, durch Auflösen in Weingeist und von Fetten mit Wasser gereinigt. Diese Verbindung ist für sich nicht destillirbar, indem sie bis zu einem gewissen Punkt erhitzt, sich unter Entwickelung von Salzsäure und unter

Schwärzung zersetzt. Behufs der Analyse wurde sie bei 100° von Wasser befreit.

I. 0,4555 Grm. in einem Platinschiffchen verbrannt, lieferten 0,629 Grm. Kohlensäure und 0,210 Grm. Wasser.

II. 0,527 Grm. lieferten 0,742 Grm. Kohlensäure und 0,251 Grm. Wasser.

Das Chlor wurde nicht bestimmt.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
14 Aeq. Kohlenstoff	38,7	37,7	38,4
11 „ Wasserstoff	5,06	5,1	5,3
3 „ Chlor 2 At. Sauerstoff	56,24	57,2	56,3.

In dieser Verbindung sind also 3 Aeq. Wasserstoff des Oenanthols durch Chlor vertreten. Ihre empirische Formel ist :

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_2.$$

Wenn obige Ansicht über die Constitution des Oenanthols richtig ist, so bliebe noch zu ermitteln, ob in dieser Chlorverbindung der Wasserstoff der Säure oder der Basis, oder theilweise in Beiden durch Chlor vertreten ist.

Eine Reaction, welche das Product der Einwirkung von Kali auf Oenanthol von dieser Substanz selbst unterscheidet, ist die mit Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Oenanthol, unter bedeutender Erwärmung und Entwickelung von Stickoxyd, ein angenehm riechendes Product, welches leichter als Wasser ist; mit dem Product der Einwirkung von Kali giebt sie dagegen ein schweres Oel von ganz anderen Eigenschaften, welches in Wasser untersinkt.

0,2715 Grm. dieser letzteren Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,599 Grm. Kohlensäure und 0,231 Grm. Wasser, entsprechend 60,57 pC. Kohlenstoff und 9,45 pC. Wasserstoff.

Notiz über den Kieselerdegehalt der Vogelfedern;

von Dr. *v. Gorup-Besanez.*

Während ich im Laboratorium zu Göttingen mit einer vergleichenden Untersuchung der schwarzen und weifsen Vogelfedern beschäftigt war, fand ich bei einer Aschenbestimmung eine im Verhältnifs so bedeutende Menge von Kieselerde, dafs ich auf besondere Veranlassung des Hrn. Hofrath Wöhler meinen Versuchen eine andere Richtung gab und quantitative Kieselerdebestimmungen mit mehreren Sorten von Vogelfedern vornahm.

Obgleich nun die Zahl derselben, da mich Verhältnisse nöthigten, meine Versuche zu unterbrechen, zu gering ist, um eine vollständige, abgeschlossene Arbeit darzustellen, die ich mir auf eine spätere Zeit vorbehalten mufs, so sind sie doch hinreichend, um es aufser Zweifel zu setzen, dafs die Kieselerde einen nie fehlenden Bestandtheil der Federfahnen ausmacht, ihre Menge sehr bedeutend und ihre Rolle für die Bildung dieser Organe vielleicht ebenso wesentlich ist, wie jene des phosphorsauren Kalks für die Knochen. Inwiefern die Art der Nahrung der Vögel auf die Menge der Kieselerde von Einflufs ist, darüber geben meine Versuche ebenfalls Andeutungen.

Bei den Federspulen und dem sogenannten Marke ist das Verhältnifs ein ganz anderes. Ich lasse nun die Angabe meiner Versuche folgen.

Die Kieselerdebestimmung geschah, indem die Asche mit Salzsäure behandelt, vollständig zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die Kieselerde abfiltrirt, mit heifsem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wurde. Auf diese Weise erhielt ich sie immer ganz rein und weifs.

Weifse Gänsefedern.

A. Fahne.

1,017 Grm. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben
Asche 0,039 = 3,83 pC.
Kieselerde 0,015 = 1,47 „
In 100 Theilen Asche : Kieselerde 38,46 „

B. Spulen.

2,196 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben
Asche 0,012 = 0,54 pC.
Kieselerde 0,002 = 0,09 „
In 100 Theilen Asche : Kieselerde 16,66 „

C. Mark.

0,694 Grm. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben Asche 0,004 = 0,57 pC.

Schwarze Elsterfedern.

0,397 Grm. der bei 120° C. getrockneten Federfahne gaben
Asche 0,015 = 3,78 pC.
Kieselerde 0,006 = 1,51 „
In 100 Theilen Asche : Kieselerde 40,00 „

0,2105 Grm. der bei 120° C. getrockneten Federfahne gaben 0,008 Grm. Asche = 3,80 pC.

Grüne und blaue Papageyenfedern.

0,922 Grm. der bei 120° C. getrockneten Federfahne gaben
Asche 0,049 = 5,31 pC.
Kieselerde 0,011 = 1,19 „
In 100 Theilen Asche : Kieselerde 22,45 „

Diese Asche war von nicht unbedeutendem Eisengehalt braungelb gefärbt.

Schwarze Storchenfedern.

1,378 Grm. der bei 120° C. getrockneten Federfahne gaben

Asche 0,042 = 3,04 pC.
Kieselerde 0,013 = 0,94 »
In 100 Theilen Asche : Kieselerde. 30,95 »

Da es durch die Untersuchungen von de Laer bereits dargethan worden war, dafs die Haare allerdings auch Kieselerde, jedoch nur unbedeutende Spuren enthalten, so wählte ich nicht diese, sondern *Igelstachel* zur Entscheidung der Frage, ob das Horngewebe ähnliche Verhältnisse zeige, wie die Federn.

1,615 Grm. bei 120° C. getrockneter *Igelstachel* gaben

Asche 0,018 = 1,11 pC.
Kieselerde 0,003 = 0,18 »

Das Horngewebe zeigt somit ganz andere Verhältnisse, und auffallender Weise ist auch Federspule und Mark gänzlich verschieden von der Federfahne, und verhält sich durchaus nicht so, wie man erwarten sollte; statt nämlich eine gröfsere Menge anorganischer Bestandtheile zu enthalten, ist die Menge derselben vielmehr um Vieles geringer.

Sämmtliche Aschen waren eisenhaltig, am meisten aber die Asche der Papageyenfedern; aufserdem enthielten sie phosphorsauren Kalk, basisch-phosphorsaures Natron, aber *keine schwefelsauren Salze und keine Chlorverbindungen.* Die Menge der Kieselerde hingegen in den Federfahnen beträgt nach meinen Versuchen *im Mittel 1,27 pC. oder 32,96 Aschenprocente,* Mengen, die gewifs bedeutender sind, als dafs sie für zufällig angesehen werden könnten.

Die relativ geringsten Mengen von Kieselerde fanden sich bei den Papageyen und Storchenfedern, und diese Vögel nähren sich bekanntlich grofsentheils wenigstens von Insekten; unzweifelhaft ist die kieselerdereiche Körnernahrung von Einflufs auf das Verhältnifs dieses wesentlichen Bestandtheils der Bedeckungen

der Vögel, ebenso wie das Bestehen der Knochen an die Zufuhr von phosphorsaurem Kalk gebunden ist.

Sollte endlich das offenbar instinktmäfsige und so häufige Verschlucken von Steinchen bei den Vögeln, welche man nach der Tödtung der Thiere im Magen blind und angefressen, *also theilweise aufgelöst* wieder findet, wirklich keinen anderen Zweck haben, als den der Mühlsteine, oder hat nicht vielmehr auch hier die Natur in ihrer grofsartigen Einfachheit dafür gesorgt, durch ein und dasselbe Mittel mehrere wesentliche Zwecke zu erreichen?

Ueber die Zusammensetzung des Schleimhaut-epitheliums;

von *Demselben.*

Die freien Oberflächen unseres Körpers sind mit einer mehr oder minder mächtigen Schichte kernhaltiger Zellen überzogen, deren Gesammtheit ein organisirtes Gewebe darstellt, welches je nach den Oertlichkeiten seines Vorkommens verschiedene Namen erhalten hat und als gefäfs- und nervenlos bekannt ist. An der äufseren Hautoberfläche ist man übereingekommen, es *Epidermis* zu nennen, an den inneren freien Oberflächen und Höhlenwandungen aber Epithelium.

Die Elemente dieses Gewebes sind überall, wo es sich zeigt, dieselben, nämlich mit Kernen versehene, verschieden gestaltete Zellen, allein nicht nur die morphologische Untersuchung und seine Genesis, sondern auch sein Verhalten gegen chemische Agentien *an verschiedenen Stellen* und *in verschiedener Tiefe* beweisen, dafs diese gleichen Elemente sich keineswegs alle

in gleichem Stadium der Entwickelung befinden. Sonach bot die Frage, ob den verschiedenen Stadien der Entwickelung auch verschiedene elementare Zusammensetzung entspräche oder nicht, jedenfalls einiges Interesse, namentlich in Bezug auf Epidermis und Epithelium. Es versteht sich von selbst, dafs das Gewebe überhaupt, wie schon seine morphologische Zusammensetzung aus Zellen mit Hülle und Kern von verschiedenem chemischen Verhalten beweist, nicht als einfacher Stoff betrachtet werden dürfe, allein die Vertheilung der dasselbe bildenden einfachen Stoffe mufs doch eine constante seyn, da Elementaranalysen übereinstimmende Resultate ergeben, und insoferne sind solche allerdings von einigem Werthe. Die elementare Zusammensetzung der Epidermis kennen wir durch Scheerer's Untersuchungen *), jene des Epitheliums war aber bis nun wegen der Schwierigkeit, es in hinreichender Menge und Reinheit zu erhalten, unbekannt.

Vor Kurzem nun ergab sich mir eine günstige Gelegenheit, über diese Frage Aufschlufs zu bekommen, indem ich durch die Güte des Hrn. Prof. Julius Vogel aus dem physiologischen Institute in Göttingen *Schleimhautepithelium eines Wallfisches* in reichlicher Menge erhielt, wie selbes aus den Barten dieses Thieres durch Schaben gewonnen worden war.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium des Hrn. Hofrath Wöhler vorgenommen.

Die Substanz war auf mechanische Weise gereinigt und in Weingeist aufbewahrt worden, in welchem sie in der Ruhe als ein weifses flockiges Pulver sedimentirte. Unter dem Mikroscop bestand dasselbe aus vollkommen wohl ausgebildeten, schönen grofsen Pflasterepithelien, die sich durch ihre Structur von den

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XL.

Epithelien des Menschen in nichts unterschieden und auch ein gleiches chemisches Verhalten zeigten.

Die Substanz wurde auf ein Filter gebracht und auf selbem mit Wasser und dann mit Alkohol vollständig ausgewaschen, dann getrocknet, fein gepulvert, was nur schwierig von Statten ging und zu wiederholten Malen mit Alkohol und Aether ausgekocht.

Sie stellte so ein gelbweifses, stark elektrisches und stäubendes Pulver dar; beinahe unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich aber, jedoch ziemlich schwer, in Kalilauge. Aus der alkalischen Lösung fällte Essigsäure einen Körper, der im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich war, und in der essigsauren Lösung brachte Ferrocyankalium einen Niederschlag hervor. An und für sich war die Substanz in Essigsäure nur wenig löslich, in kochender Salzsäure löste sie sich aber mit dunkelblauer Farbe. Sie enthielt endlich Stickstoff und *Schwefel*, welch letzterer, wie die Untersuchung lehrte, nicht von schwefelsauren Salzen stammte. Mithin verhielt sie sich vollkommen wie die eiweifsartigen Körper.

Die Elementaranalyse, wobei wegen der durch die neuesten Forschungen sich herausstellenden allgemeinen Verbreitung und Wichtigkeit des Schwefels in organischen Körpern auch eine quantitative Bestimmung des letzteren vorgenommen wurde, gab folgende Zahlen.

Bei 120° C. getrocknet gaben :

0,2545 Grm. Substanz 0,003 Grm. Asche = 1,17 pC.

I. 0,404 Grm. (0,399 nach Abzug der Asche) mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,754 CO_2 und 0,2535 $\dot{H}$.

II. 0,293 Grm. (0,290 nach Abzug der Asche) mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,550 CO_2 und 0,188 $\dot{H}$.

0,444 Grm. (0,439) mit Natronkalk geglüht 1,16 Grm. Platinsalmiak.

Nachdem ich mich durch Digeriren der Substanz mit Salzsäure und Prüfung des Filtrats mit Barytsalz überzeugt hatte, dafs schwefelsaure Salze *nicht* vorhanden waren, wurde zur quantitativen Bestimmung des Schwefels eine gewogene Menge der getrockneten Substanz mit vollkommen reinem schwefelsäurefreiem Aetzkali in einem Silbertiegel auf passende Weise gemengt, erhitzt und in das schmelzende Gemenge so lange reiner Salpeter eingetragen, bis die Masse vollkommen weifs und flüssig geworden war. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und mit Barytsalz gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt, der trotz des vollständigsten Auswaschens nach dem Glühen alkalisch reagirte, wurde nochmals mit Salpetersäure behandelt, gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

0,627 Grm. (0,620) Grm. Substanz gaben 0,112 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnen sich für 100 Theile folgende Zahlen :

	I.	II.
Kohlenstoff	51,53	51,72
Wasserstoff	7,03	7,20
Stickstoff	16,64	„
Sauerstoff	22,32	„
Schwefel	2,48	„
	100,00.	

Vergleichen wir hiermit die von Scherer für die Epidermis gefundenen Zahlen, so stellt sich ein Unterschied heraus, der so gering ist, dafs er eher dem Umstande, dafs es beinahe unmöglich ist, derlei Substanzen in absoluter Reinheit zu erhalten, zugeschrieben werden mufs, als einer wirklichen Zusammensetzungsverschiedenheit. Immerhin bleibt eine solche aber denkbar und erscheint noch am plausibelsten, wenn wir die Analysen folgender drei verwandter Stoffe nebeneinanderstellen und vergleichen.

	Epidermis Scherer	Epithelium	Schleim Scherer
Kohlenstoff	50,34	51,53	52,41
Wasserstoff	6,81	7,03	6,97
Sticktoff	17,22	16,64	12,82
Sauerstoff	25,63	22,32	27,80.

Der Schwefel, dessen Menge beim Epithelium, wie aus dem Obigen erhellt, nicht unbedeutend ist, ist hier unberücksichtigt gelassen, da quantitative Schwefelbestimmungen bei den beiden anderen Stoffen fehlen.

Ueber die Darstellung der Phosphorsäure und das anomale Salz von Gregory, sowie über die metaphosphorsauren Salze;

von *Rob. Maddrell.*

(Gelesen vor der Chemical society in London.)

Da die neue Methode der Bereitung reiner Phosphorsäure aus Knochen, wie sie von Prof. Gregory angegeben, und das neue Salz, scheinbar anomale phosphorsaure Magnesia, das derselbe zufällig bei der Darstellung dieser Phosphorsäure durch Erhitzen über 316° C. *) erhielt, mich interessirte, so wiederholte ich, unter der gütigen Leitung des Hrn. Prof. v. Liebig, diese Versuche und unterwarf das Salz der Analyse. Ich erhielt dabei folgende Resultate. Wenn von Kalk und Schwefelsäure freie Phosphorsäure (nach Geiger's Handbuch der Pharmacie) auf mehr wie 316° C. erhitzt wird, so scheidet sich eine weifse

*) Diese Annal. Bd. LIV, S. 94.

Substanz aus, welche alle physikalischen Eigenschaften von Gregory's Salz besitzt, worin ich indessen 22,47 pC. Magnesia fand, demnach eben so viel, als die metaphosphorsaure Magnesia (MgO, PO_5) enthält. Nachdem sich eine beträchtliche Menge dieser Substanz ausgeschieden, setzte ich Wasser zu, filtrirte und verdampfte die Lösung und erhitzte abermals über 316° C., indem ich annahm, dafs die Gregory'sche Verbindung noch darin enthalten sey; nach dem ½ Stunde fortgesetzten Erhitzen hatte sich wieder metaphosphorsaure Magnesia ausgeschieden und erst bei der dritten Wiederholung dieser Operation erhielt ich das Gregory'sche Salz, worin ich durch die Analyse 16,28 pC. Magnesia, beinah eben so viel wie Gregory, und 75,25 pC. Phosphorsäure fand, wonach ein Verlust von mehr wie 8 pC. stattgefunden haben mufste. Da ich von der Genauigkeit meiner Analysen überzeugt war, so schlofs ich auf das Vorhandenseyn einer andern Base. Ich setzte daher die Analyse weiter fort und fand noch 8,15 pC. Natron, wodurch die Richtigkeit der Analyse sich bestätigte. Dieses Salz ist daher nicht, wie angenommen wurde, ein anomales phosphorsaures Magnesiasalz, sondern ein Doppelsalz von metaphosphorsaurer Magnesia und Natron und enthält auf 3 Aeq. metaphosphorsaure Magnesia 1 Aequiv. metaphosphorsaures Natron $3 (MgO, PO_5) + NaO, PO_5$. Es ist, wie angegeben, beinah unlöslich in Wasser, Salzsäure und Königswasser; dagegen fand ich es in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Die Analyse wurde auf folgende Art gemacht: Ich löste das Salz in reiner concentrirter Schwefelsäure, verdünnte die Lösung mit Wasser und schlug durch Ammoniak phosphorsaures Magnesia-Ammoniak nieder, woraus ich nach dem Glühen die Menge der Magnesia bestimmte. Zu der filtrirten Lösung brachte ich eine Auflösung eines Magnesiasalzes, um den Ueberschufs der Phosphorsäure zu fällen und erhielt so in der Summe beider

Niederschläge den ganzen Gehalt an Phosphorsäure. Eine andere Portion wurde zur Bestimmung des Natrons angewandt, indem ich sie in concentrirter Schwefelsäure löste, mit Wasser verdünnte und mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzte. In dem Filtrat wurde die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd gefällt, der Ueberschufs an Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und endlich das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt. Ich erhielt hierbei folgende Resultate :

I.

0,897 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. $2\ Mg\ O,\ PO_5$ und im Ganzen 1,065 Grm. $2\ Mg\ O,\ PO_5$.

0,712 Grm. Substanz gaben 0,133 Grm. $NaO,\ SO_3$.

II.

1,160 Grm. Substanz gaben 0,512 Grm. $2\ Mg\ O,\ PO_5$ und im Ganzen 1,386 Grm. $2\ Mg\ O,\ PO_5$.

1,230 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. $NaO,\ SO_3$.

Es berechnet sich hieraus die Formel :

$$3\ (Mg\ O,\ PO_5) + NaO,\ PO_5,$$

deren procentische Zusammensetzung ich mit den Resultaten der Analyse zusammenstelle :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Magnesia	16,37	16,28	16,12
Phosphorsäure	75,38	75,25	75,69
Natron	8,25	8,15	8,05
	100,00	99,68	99,86.

Professor Gregory's Irrthum rührt ohne Zweifel von seiner Methode der Analyse her, indem er den Gehalt an Magnesia bestimmte und den Verlust als Phosphorsäure annahm, wobei er nicht den Natrongehalt der Knochen beachtete.

Was die nach obiger Methode erhaltene Phosphorsäure betrifft, so finde ich sie noch nicht vollkommen rein, sondern sie enthält nach Abscheidung des Salzes noch immer Spuren von Magnesia und Natron.

In der Meinung, dafs die durch diese Methode erhaltene Phosphorsäure rein sey, versuchte ich die Darstellung der metaphosphorsauren Nickel- und Kobaltsalze, indem ich die schwefelsauren Salze dieser Basen zu einem Ueberschusse von Phosphorsäure brachte und über 316° C. erhitzte, wobei ich vermuthete, dafs sie sich der Magnesia analog verhalten würden. Ich fand indessen, dafs die auf diese Art erhaltenen Salze nicht reine metaphosphorsaure, sondern Doppelsalze mit Natron sind, ähnlich in ihrer Zusammensetzung dem Gregory'schen Salz. Die so dargestellte Nickelverbindung setzte sich als grünlichgelbes Pulver ab, das wasserfrei war und sich in Wasser und verdünnter Säure nicht löste, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure.

Bei der Analyse dieser Salze schmolz ich sie mit kohlensaurem Natron zusammen und trennte aus der geschmolzenen Masse durch Auflösen in Wasser das Metalloxyd von dem phosphorsauren Natron. Eine zweite Portion diente zur Bestimmung des Natrons, indem ich sie in concentrirter Schwefelsäure löste, Wasser zusetzte, die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd niederschlug und den Ueberschufs davon durch Schwefelwasserstoff entfernte. Zu dem Filtrat wurde Ammoniak und Schwefelammonium gebracht, Nickel dadurch niedergeschlagen und dann das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt. Die Phosphorsäure wurde durch den Verlust gefunden.

0,853 Grm. Substanz gaben 0,254 Grm. NiO.

2,240 Grm. Substanz gaben 0,231 Grm. NaO, SO_3.

Die hieraus berechnete Formel ist :

$$6\,(NiO,\ PO_5) + NaO,\ PO_5.$$

	berechnet	gefunden
Nickeloxydul	29,81	29,79
Natron	4,13	4,06
Phosphorsäure	66,06	66,15
	100,00	100,00.

Die Kobaltverbindung ist von prächtig rosenrother Farbe und verhält sich dem Nickelsalze vollkommen analog. Ich analysirte dieselbe durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak und Schwefelammonium. Das Schwefelmetall wurde wieder in Salpetersäure gelöst und durch kaustisches Kali gefällt. Aus einer andern Portion wurde das Natron wie beim Nickelsalz bestimmt.

1,240 Grm. Substanz gaben 0,403 Grm. $Co_3 O_4$.

1,120 Grm. Substanz gaben 0,117 Grm. NaO, SO_3.

Daraus die Formel :

$$6 (CoO, PO_5) + NaO, PO_5.$$

	berechnet	gefunden
Kobaltoxydul	29,77	30,28
Natron	4,14	4,36
Phosphorsäure	66,00	65,46
	100,00	100,00.

Da ich dachte, dafs bei Anwendung reiner Phosphorsäure die metaphosphorsauren Salze von Nickel und Kobalt für sich erhalten werden könnten, so versuchte ich ihre Darstellung, indem ich Phosphorsäure anwandte, die aus Phosphor mit Salpetersäure bereitet war und erhielt hierdurch die gewünschten Resultate. Nach derselben Methode stellte ich die metaphosphorsauren Salze von MnO, $Al_2 O_3$, $Fe_2 O_3$, $Cr_2 O_3$, BaO, SrO, CaO, MgO, KO, NaO dar, wobei ich indessen nicht immer die schwefelsauren Salze dieser Basen anwandte, da ich fand, dafs jedes andere Salz diefs eben so gut thut.

Metaphosphorsaures Nickeloxydul.

Ich stellte dieses Salz dar, indem ich eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul zu einem Ueberschufs von verdünnter Phosphorsäure brachte, abdampfte und in einer Platinschale über 316° C. erhitzte, wobei es sich als grünlich-gelbes Pulver absetzte. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure. Zur Analyse schmolz ich das Salz mit kohlensaurem Natron zusammen und wog das beim Auflösen in Wasser zurückbleibende Oxyd. Die Phosphorsäure ward durch den Verlust gefunden.

1,561 Grm. Substanz gaben 0,537 Grm. NiO; entsprechend der Formel :

$$NiO, PO_5,$$

welche berechnet giebt :

	berechnet	gefunden
Nickeloxydul	34,48	34,40
Phosphorsäure	65,52	65,60
	100,00	100,00.

Metaphosphorsaures Kobaltoxydul.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Art, wie das vorhergehende, gewonnen; es unterscheidet sich von ihm nur durch die schön rosenrothe Farbe. Die Bestimmung wurde auf dieselbe Art, wie die der früheren Kobaltverbindung vorgenommen.

0,983 Grm. Substanz gaben 0,367 Grm. $Co_3\ O_4$, oder 34,79 pC. Kobaltoxydul. Die Formel :

$$CoO, PO_5,$$

verlangt 34,45 pC. Kobaltoxydul.

Metaphosphorsaures Manganoxydul.

Ich stellte das Salz auf eine der früher angegebenen vollkommen analoge Weise dar, und erhielt es hierdurch als weifses

Pulver. Auch verhält es sich durchaus wie die vorhergehenden Salze. Zur Analyse löste ich dasselbe in concentrirter Schwefelsäure, verdünnte mit Wasser und fällte durch Ammoniak und Schwefelammonium. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt.

0,857 Grm. Substanz gaben 0,306 Grm. $MnO, Mn_2 O_3$ = 33,22 pC. MnO; die Formel:

$$MnO, PO_5,$$

verlangt 33,32 pC. Manganoxydul.

Metaphosphorsaure Alaunerde.

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich Alaunerde in einem Ueberschufs von verdünnter Phosphorsäure, dampfte ab und erhitzte zur früher angegebenen Temperatur, wobei es sich als weifses Pulver ausschied. Es ist in Wasser und concentrirten Säuren unlöslich. Die Analyse wurde nach der Methode von Berzelius vorgenommen, indem ich das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Kieselsäure und mit 6 Theilen Natron schmolz.

1,253 Grm. Substanz gaben 0,243 Grm. $Al_2 O_3$ = 19,39 pC.

Der Formel:

$$Al_2 O_3, 3 PO_5,$$

entspricht 19,35 pC. $Al_2 O_3$.

Metaphosphorsaures Eisenoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes wandte ich Eisenchlorid an, und erhielt es als weifses Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure dagegen löslich war.

Bei der Analyse wurde dasselbe mit kohlensaurem Natron geschmolzen und das beim Auflösen in Wasser zurückbleibende Eisenoxyd gewogen.

0,850 Grm. Substanz gaben 0,224 Grm. $Fe_2 O_3 = 26,35$ pC., entsprechend der Formel :

$$Fe_2 O_3, 3 PO_5,$$

die in 100 Theilen 26,76 pC. $Fe_2 O_3$ giebt.

Metaphosphorsaures Chromoxyd.

Ich erhielt dieses Salz durch Auflösen von Chromoxyd in einem Ueberschufs von verdünnter Phosphorsäure und Erhitzen auf 316° C.; es ist prächtig grün und unlöslich in Wasser und concentrirten Säuren.

Zur Analyse schmolz ich dasselbe mit kaustischem Kali zusammen, löste in Wasser, neutralisirte das Filtrat mit Salzsäure und fällte es mit einem Magnesiasalz. Das Chromoxyd wurde aus dem Verlust berechnet, da es aufserordentlich schwierig ist, es wie das Eisenoxyd genau zu bestimmen, indem es bei dem Schmelzen mit kaustischem Kali mehr oder weniger oxydirt wird.

0,670 Grm. Substanz gaben 0,772 Grm. 2 MgO, PO_5 = 72,84 pC. PO_5, woraus die Formel :

$$Cr_2 O_3, 3 PO_5,$$

die 72,73 pC. PO_5 verlangt.

Metaphosphorsaures Kupferoxyd.

Ich stellte dieses Salz dar durch Zufügen einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd zu verdünnter Phosphorsäure, Abdampfen und Erhitzen über 316° C., wobei es sich als bläulichweifses Pulver absetzte; es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, dagegen wird es von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst. Ich löste das Salz in concentrirter Schwefelsäure, verdünnte mit Wasser und schlug das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nieder. Der Niederschlag wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, durch Wasser hierauf verdünnt und mit kaustischem Kali gefällt.

Es gaben hierbei :

1,518 Grm. Subsanz 0,542 Grm. CuO = 35,70 pC.

Die Formel :

$$CuO, PO_5$$

verlangt 35,71 pC. Kupferoxyd.

Metaphosphorsaurer Baryt.

Ich löste kohlensauren Baryt in überschüssiger Phosphorsäure, dampfte ab und erhitzte wie früher. Es schlug sich ein weifses Pulver nieder, das von Wasser und verdünnten Säuren nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure dagegen in der Wärme zersetzt wird. Ich benutzte diese Eigenschaft bei der Analyse und erhielt so von :

1,236 Grm. Substanz 0,974 Grm. BaO, SO_3 oder 51,70 pC. Baryt.

Die Formel :

$$BaO, PO_5$$

verlangt 51,75 pC. Baryt.

Metaphosphorsaurer Strontian

wurde in analoger Weise, wie das vorhergehende Barytsalz dargestellt. Es ist ein weifses Pulver, das sich wie das Barytsalz verhält. Es wurde mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und dann mit verdünntem Alkohol digerirt; wodurch von :

1,014 Grm. Substanz 0,755 Grm. SrO, SO_3 oder 41,91 pC. SrO erhalten wurde.

Der Formel :

$$SrO, PO_5$$

entspricht 42,04 pC. Strontian.

Metaphosphorsaurer Kalk.

Diese Verbindung wurde dem Barytsalz analog dargestellt. Es ist ein weifses Pulver und verhält sich ebenso, wie das

Baryt- und Strontiansalz und wurde defshalb wie das letztere Salz analysirt.

0,806 Grm. Substanz gaben 0,550 Grm. CaO, SO_3, oder 28,34 pC. Kalk.

Uebereinstimmend mit der Formel :

$$CaO, PO_5,$$

die 28,52 pC. Kalk verlangt.

Metaphosphorsaure Magnesia.

Man kann dieses Salz wie die vorhergehenden darstellen, oder auch durch Erhitzen der Phosphorsäure aus Knochenasche, wie ich früher erwähnt. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren beinahe unlöslich, dagegen löst es sich in concentrirter Schwefelsäure. Bei der Analyse löste ich es in concentrirter Schwefelsäure, setzte Wasser zu und fällte mit überschüssigem Ammoniak. Aus dem Niederschlag wurde nach dem Glühen die Menge der Magnesia berechnet.

1,887 Grm. Substanz gaben 1,157 Grm. 2 MgO, PO_5 oder 22,47 pC. Magnesia.

Die Formel :

$$MgO, PO_5,$$

verlangt 22,45 pC. Magnesia.

Metaphosphorsaures Kali

stellte ich dar, indem ich 2 Theile chlorsaures Kali mit 1 Theil Phosphorsäure von Syrupsconsistenz zusammenschmolz, stark erhitzte und hierauf die geschmolzene Masse mit Wasser digerirte. Es blieb ein weifses Pulver zurück, das in Wasser beinahe vollkommen unlöslich, in verdünnten und concentrirten Säuren dagegen löslich war. Löst man das Salz in Essigsäure, so giebt es mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Es zersetzt sich mit den Lösungen von salpetersaurem

Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd und Chlorbarium, indem die metaphosphorsauren Salze dieser Basen sich bilden.

Bei der Analyse löste ich es in Essigsäure, verdünnte mit Wasser und schlug die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd nieder, worauf der Ueberschufs an Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Kali als salpetersaures Kali bestimmt wurde.

1,468 Grm. Substanz gaben 1,250 Grm. KO, NO_5, oder 39,65 pC. Kali, entsprechend der Formel:

$$KO,\ PO_5,$$

die in 100 Theilen 39,80 Kali giebt.

Metaphosphorsaures Natron.

Ich erhielt dieses Salz, indem ich eine Mischung von salpetersaurem Natron und Phosphorsäure in denselben Verhältnissen, wie bei dem Kalisalz, bei starker Hitze zusammenschmolz. Es verhält sich dem metaphosphorsauren Kali vollkommen ähnlich. Ich löste es in Essigsäure, verdünnte mit Wasser und bestimmte die Phosphorsäure durch Zufügen von Salmiak, Ammoniak und einem Magnesiasalz.

0,943 Grm. Substanz gaben 1,042 Grm. 2 MgO, PO_5, entsprechend 30,12 pC. Phosphorsäure.

Die Formel:

$$NaO,\ PO_5$$

verlangt 30,46 pC. PO_5.

Ueber die in Rocella tinctoria enthaltenen Stoffe; von *Eduard Schunck*.

Die *Rocella tinctoria* erhält dadurch besonderes Interesse, dafs sie die Flechtenart ist, aus der man die beste Sorte von Orseille bereitet. Sie ist von Heeren und Kane untersucht worden, wobei der erste in ihr einen besonderen Stoff fand, welchen er *Erythrin* nannte, sowie eine fette Säure, der er den Namen *Rocellsäure* gab. Letzterer gewann aus der Pflanze eine Substanz, die er *Erithrylin* nannte, in ihren Eigenschaften dem Erythrin ähnlich und einen Körper, den er mit *Erythrin* bezeichnet, der aber alle Eigenschaften von Heeren's *Pseudерythrin* besitzt, was dieser für ein durch die Einwirkung des siedenden Alkohols auf sein Erythrin gebildetes Product hält. Meine Resultate weichen von denen beider Chemiker ab.

Die zu meiner Untersuchung verwendeten Flechten erhielt ich von Angola und Madagascar und sie waren von einem ausgezeichneten Botaniker für *Rocella tinctoria*, *var. fuciformis* erklärt worden. Um die darin enthaltenen eigenthümlichen Stoffe auszuziehen, unterwarf ich sie der folgenden Operation.

Die Flechten wurden zerschnitten und in einem geräumigen Gefäfs mit siedendem Wasser behandelt. Nachdem dasselbe längere Zeit gekocht hatte, wurde die nun gelblichbraune Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht. Sie setzte beim Erkalten eine weifse Substanz in Flocken und kleine Krystalle ab. Diese wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser gewaschen, worauf sie getrocknet grau waren. Zur Reinigung war es nur nöthig, sie in siedendem Alkohol zu lösen, welcher einen unbeträchtlichen schwarzen oder braunen Rückstand liefs. Beim Abkühlen setzte derselbe eine weifse

krystallinische Masse ab, welche Heeren's Erythrin und Kane's Erythilin ähnlich war. Ich werde sie *Erythrinsäure* nennen. Die Flüssigkeit, aus der sich dieser Körper abgeschieden hatte, war von hellbrauner Farbe und wurde beim Abdampfen dunkelbraun. Sie hinterliefs zuletzt eine dunkelbraune klebrige Masse von bittersüfsem Geschmack, die nach längerer Zeit fest und krystallinisch wurde. Sie wurde mit kaltem Wasser behandelt, das eine krystallinische Substanz von bräunlichweifser Farbe und bitterem Geschmack zurückliefs. Diesen Körper, der ein Product der Einwirkung des siedenden Wassers auf Erythrinsäure ist, nenne ich *Picro-Erythrin.* Zur Reinigung wird er nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser in siedendem Wasser gelöst und mit wenig Thierkohle zusammengebracht. Nach dem Filtriren und Abdampfen erhält man eine gelbliche Masse, welche bald fest und weifs wird. Behandelt man dieselbe mit kaltem Wasser, so bleibt das Picroerythrin vollkommen weifs und rein zurück.

Zu der braunen Flüssigkeit, welche durch Behandlung der dunkelbraunen Masse mit kaltem Wasser erhalten war, wurde Bleizuckerlösung gebracht und dadurch ein reichlicher graubrauner Niederschlag erhalten, der filtrirt, gewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Ich erhielt so eine hellbraune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen nach und nach braun wurde und einen dunkelbraunen Stoff absetzte, der unlöslich in Wasser, in Alkohol und Alkalien aber löslich war. Zuletzt blieb eine dunkelbraune Masse von saurer Reaction und saurem, zugleich bitterem Geschmack. Dieselbe zeigt auch nach langem Stehen keine Spur von Krystallisation. Sie war löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Ihre wässerige Lösung wurde durch Leim-, Kalk- und Barytwasser und essigsaures Kupferoxyd gefällt, durch Schwefelsäure, sowie durch Kochsalz getrübt und nach und nach gefällt. Sie enthält daher wahrscheinlich eine Art Gerbsäure. Durch die von dem Bleiniederschlag abfil-

trirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis alles Blei niedergeschlagen war. Die filtrirte Lösung gab auf Zusatz von Alkohol einen geringen flockigen Niederschlag, dagegen keinen mit Kalk- und Barytwasser oder Schwefelsäure. Sie hinterliefs beim Abdampfen einen hellbraunen Syrup, der bald in eine krystallinische, bittersüfs schmeckende Masse überging. Sie enthält aufser Picroerythin, das ihr den bitteren Geschmack ertheilt, eine gewisse Menge von Orcin, das ich auf folgende Weise fand. Ein Theil wurde in siedendem Wasser gelöst und während des Siedens mit etwas Magnesia versetzt. Nach der Filtration wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Es blieb eine braune Masse, die beim Stehen nicht mehr krystallinisch wurde. Picroerythrin hatte sich Magnesia verbunden und beim Behandeln der Masse mit kaltem Aether erhielt ich eine gelblichbraune Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten Krystalle von Orcin, das durch seine bekannten Eigenschaften leicht kenntlich ist, absetzte.

Der braune klebrige Rückstand, der durch Abdampfen der Flüssigkeit, aus der sich die Erythrinsäure abgesetzt hatte, erhalten wurde, hinterliefs beim Verbrennen eine beträchtliche Menge von Asche, bestehend aus schwefelsaurem Natron, Chlornatrium und kohlensaurer Magnesia, nebst Spuren von Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk.

Die mit kochendem Wasser ausgezogenen Flechten hatten ihre grauweifse Farbe verloren und waren grün geworden. Sie wurden getrocknet und dann mit siedendem Alkohol behandelt, der damit eine dunkelsmaragdgrüne Farbe annahm. Er wurde noch warm durch ein Tuch geseiht und setzte beim Abkühlen grüne Flocken ab, die durch Filtration geschieden wurden. Die grüne Farbe dieser Substanz konnte nicht durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt werden. Sie wurden beim Trocknen dunkelgrün und fester, und war gepulvert hellgrün. Sie ist eine Art Fett, doch kann sie nicht ohne Zersetzung geschmolzen

werden. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer braunen Flüssigkeit, entwickelt dabei einen starken Geruch nach brennendem Fett und verbrennt dann ohne Rückstand. In einer Proberöhre schmilzt sie beim Erhitzen und giebt ein braunes ölartiges Sublimat, welches bald fest, aber nicht krystallinisch wird. Sie bleibt beim Abdampfen ihrer alkoholischen Lösung als amorphe grüne Masse zurück; aus der Lösung in Alkohol wird sie durch Wasser, sowie durch eine alkoholische Lösung von Bleizucker gefällt. Sie ist in siedender Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, dagegen löst concentrirte Schwefelsäure sie auf. Siedende Salpetersäure, selbst verdünnte, zerstört ihre grüne Farbe und ändert sie in gelb. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wird sie unter Zersetzung und Entwickelung von salpetriger Säure gelöst; nach und nach sammeln sich an der Oberfläche gelbe ölartige Tropfen, die beim Abkühlen fest werden. Sie ist nur sehr wenig in siedender Kalilauge löslich und unlöslich in Ammoniak.

Die dunkelgrüne Flüssigkeit, aus der sich diese Substanz abgeschieden hatte, wurde zur Trockne verdampft und hinterliefs dabei einen dunkelgrünen klebrigen Rückstand, untermischt mit gelblichen krystallinischen Körnern. Dieser Rückstand wurde mit siedendem Wasser behandelt, das etwas Picroerythrin auszog und hierauf mit kaltem Alkohol, der eine Quantität des beschriebenen grünlichweifsen Fetts zurückliefs und eine dunkelgrüne Farbe annahm. Die Flüssigkeit hatte eine saure Reaction und enthielt Rocellsäure und ein dunkelgrünes, leicht schmelzbares Fett. Um beide von einander zu trennen, wurde eine alkoholische Bleizuckerlösung hinzugebracht, wodurch ein grünlich weifser, flockiger Niederschlag entstand, der filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Er bestand aus rocellsaurem Bleioxyd und wurde durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, welche Rocellsäure von grüner Farbe hinterliefs. Letztere wurde nach Entfernung des salpetersauren Bleioxyds durch Wasser in

siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst. Aus der filtrirten Lösung schied sich beim Abkühlen die Rocellsäure in weifsen Nadeln aus. Durch Zusatz von Wasser wurde die grüne alkoholische Lösung, aus der sich rocellsaures Bleioxyd ausgeschieden hatte, milchig und beim Sieden sammelten sich dunkelgrüne Tropfen einer fettigen Substanz auf dem Boden. Diese Fettart schmilzt leicht bei der Temperatur des siedenden Wassers; ihre grüne Farbe verdankt sie ohne Zweifel der Gegenwart von Chlorophyll, das indessen nicht von ihr geschieden werden kann. Sie theilt siedender Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure keine Farbe mit. Siedende Salpetersäure ändert ihre Farbe in gelb. Sie löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt.

Die Flechten wurden nach Anwendung des Wassers und des Alkohols mit verdünnter Kalilauge in der Siedhitze behandelt. Zu der dunkelbraunen Flüssigkeit wurde, nachdem sie filtrirt war, Salzsäure gebracht, wodurch ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag entstand, der filtirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, ein hellbraunes Pulver darstellte, das beim Verbrennen keine Asche hinterliefs. Mit starker siedender Kalilauge behandelt, entwickelt es etwas Ammoniakgeruch. Es löst sich in Alkalien, nicht in Alkohol. Die saure Flüssigkeit, aus der es sich niedergeschlagen, setzte beim Abdampfen eine dunkelbraune Substanz, wie Tannin oder Extractivstoff ab. Es ist in der That zweifelhaft, ob die braune Substanz, die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Säuren gefällt wird, schon als solche in der Pflanze enthalten war, oder ob sie erst durch Einwirkung der Luft und des Alkalis auf einige Substanzen der Flechten sich bildete.

Die *Rocella tinctoria* läfst sich leicht einäschern und giebt eine grauweifse Asche, welche aus schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, Eisenoxyd, Alaunerde, kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia besteht.

Ich werde im folgenden einige der eben erwähnten Substanzen weitläuftiger beschreiben.

Erythrinsäure.

Dieses ist der wichtigste von den in den Flechten enthaltenen Stoffen, weil er die Farbstoffe hervorbringt, zu deren Erzeugung die Flechten gebraucht werden. Es ist indessen unmöglich, viel davon aus den Flechten zu erhalten, da sie durch die Einwirkung des siedenden Wassers oder Alkohols eine rasche Zersetzung erleidet. Nach oben beschriebener Methode erhielt ich in einem Falle von 1 Pfund Flechten 3½ Grm. derselben. Wird die Säure ohne Zusatz von Alkalien gewonnen, so ist sie vollkommen weifs und geschmacklos. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Ein Theil braucht 240 Theile siedendes Wasser zur Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich der gröfste Theil in Flocken oder als krystallinisches Pulver wieder aus; durch die Löslichkeit in Aether unterscheidet sich die Säure von **Heeren's** Erythrin und durch die Löslichkeit in Wasser von **Kane's** Erythrilin. Ihre Lösungen röthen Lackmuspapier. Aus einer concentrirten Lösung in siedendem Alkohol scheidet sie sich beim Abkühlen in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Sie wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gallertartig gefällt. Hat man indessen dieselbe längere Zeit im Kochen erhalten, so bildet sie Erythrinsäureäther, ähnlich wie Lecanorsäure durch siedenden Alkohol in Lecanorsäureäther verwandelt wird, und auf Zusatz von Wasser entsteht kein Niederschlag, sondern der gebildete Aether krystallisirt nach und nach in Nadeln aus der Lösung. Durch fortgesetzte Behandlung mit siedendem Wasser verwandelt sich die Erythrinsäure in Picroerythrin. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt ohne Rückstand. In einer Proberöhre erhitzt, giebt sie ein öliges, nach einiger Zeit krystallisirendes Sublimat von Orcin. Erythrinsäure löst sich leicht in kaustischen und kohlensauren

Alkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gallertartig niedergeschlagen, wenn sie nicht vorher gekocht wurden oder sehr lange Zeit dastanden. Wenn ihre Lösung in Barytwasser gekocht wird, so schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder und Säuren bringen hierauf keinen Niederschlag mehr hervor. Wird der Ueberschufs an Baryt durch einen Strom von Kohlensäure entfernt und die filtrirte Lösung verdampft, so erhält man prismatische Krystalle, welche man leicht als Orcin erkennt, indem sie einen stark süfsen Geschmack haben, ohne Rückstand flüchtig sind, durch basisch-essigsaures Bleioxyd aus ihrer Lösung niedergeschlagen werden, Goldchlorid reduciren, mit Ammoniak eine rothe Farbe und mit siedender Salpetersäure rothe Flocken erzeugen. Erythrinsäure wird daher wie Lecanorsäure durch Alkalien in Orcin und Kohlensäure umgesetzt. Setzt man eine Lösung von Erythrinsäure in Ammoniak der Luft aus, so wird sie bald dunkelroth oder purpurn. Sie ist die Grundlage, und wie ich glaube, die einzige aller Farbstoffe, welche die Flechten geben. Eine alkoholische Lösung der Erythrinsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt, aber der Zusatz von letzterem zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure verursacht einen weifsen Niederschlag, der beim Sieden schwarz wird, indem sich die Wände des Gefäfses mit einem Silberspiegel bedecken. Goldchlorid wird in der alkoholischen Lösung selbst beim Sieden nicht geändert. Mit Eisenchlorid nimmt eine alkoholische Lösung eine tiefe Purpurfarbe an; auf Zusatz von Ammoniak geht die Farbe in gelb über, aber das Eisenoxyd wird nicht gefällt, aufser beim Sieden. Sie wird durch eine alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt, aber basisch-essigsaures Bleioxyd verursacht sogleich einen reichlichen Niederschlag.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten.

I. 0,5400 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 1,1640 Grm. Kohlensäure und 0,2530 Grm. Wasser.

II. 0,3640 Grm. Substanz gaben 0,7835 Grm. Kohlensäure und 0,1820 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
34 Aeq. Kohlenstoff	2550,0	59,47	58,78	58,70
19 „ Wasserstoff	237,5	5,53	5,20	5,55
15 „ Sauerstoff	1500,0	35,00	36,02	35,75
	4287,8	100,00	100,00	100,00.

Die Bleiverbindung wurde durch Niederschlagen einer alkoholischen Lösung von Erythrinsäure mit Bleiessig, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vacuum dargestellt.

I. 0,6340 Grm. Substanz gaben 0,6435 Grm. Kohlensäure und 0,1215 Grm. Wasser.
0,346 Grm. Substanz gaben 0,0075 Grm. Blei und 0,1970 Grm. Bleioxyd.

II. 0,3195 Grm. Substanz gaben 0,3160 Grm. Kohlensäure und 0,0630 Grm. Wasser.
0,4345 Grm. Substanz gaben 0,0045 Grm. Blei und 0,2520 Grm. Bleioxyd.

Diese Zahlen geben die Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
34 Aeq. Kohlenstoff	2550,0	27,08	27,68	26,97
15 „ Wasserstoff	187,5	1,99	2,12	2,19
11 „ Sauerstoff	1100,0	11,69	11,04	11,72
4 „ Bleioxyd	5578,0	59,24	59,16	59,12
	9415,5	100,00	100,00	100,00.

Die Umwandlung der Erythrinsäure in Orcin geht daher auf folgende Weise vor sich :

1	Aeq. Erythrinsäure	=	$C_{34}\ H_{19}\ O_{15}$
— 2	„ Kohlensäure	=	$C_2\ \ O_4$
+ 3	„ Wasser	=	$H_3\ O_3$
2	„ krystallisirtes Orcin	=	$C_{32}\ H_{22}\ O_{14}$.

Erythrinsäureäther.

Dieser Körper besitzt alle Eigenschaften, welche Heeren und Kane dem Pseudoerythrin zuschreiben, und da ich seine Zusammensetzung nur sehr wenig verschieden von der fand, welche Liebig für Heeren's Pseudoerythrin und Kane für sein Erythrin angiebt, so läfst sich kaum annehmen, dafs es ein von diesem verschiedener Körper ist Er läfst sich leicht durch Einwirkung von kochendem Alkohol auf Erythrinsäure darstellen. Seine Bildung findet in der That so leicht und rasch Statt, dafs es beinah unmöglich ist, Erythrinsäure aus den Pflanzen durch siedenden Alkohol auszuziehen, indem man auf diese Weise nur Erythrinsäureäther erhält. In seinem Aussehen und seinen Eigenschaften unterscheidet er sich nicht von Lecanorsäureäther und besitzt ebenso die nämliche procentische Zusammensetzung. Er ist anfangs geschmacklos, behält man ihn aber längere Zeit im Munde, so verursacht er eine brennende Empfindung auf der Zunge. Er löst sich in siedendem Wasser; nimmt man mehr als das Wasser auflösen kann, so schmilzt der Ueberschufs und bildet ölartige Tropfen auf dem Boden des Gefäfses. Beim Abkühlen wird die Lösung milchig und ein grofser Theil des Aethers krystallisirt in Nadeln oder Blättchen heraus. Er löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Bei freiwilligem Verdampfen der alkoholischen Lösung wird er in prismatischen Krystallen erhalten. In einer Röhre erhitzt, schmilzt er und verflüchtigt sich beinahe vollständig; die Dämpfe verdichten sich an den kälteren Theilen der Röhre zu einer Flüssigkeit, welche bald krystallisirt. Er löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien, in Kalk- und Barytwasser, und wird daraus durch

Säuren unverändert abgeschieden, wenn die Lösung nicht längere Zeit gekocht wurde. Seine Lösung reducirt beim Sieden Goldchlorid, sowie salpetersaures Silberoxyd nach Zusatz von Ammoniak beim Kochen. Sie giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, keinen dagegen mit Bleizucker. Indem ich eine Quantität in kaustischem Kali auflöste und destillirte, erhielt ich in der Vorlage eine Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Zusatz von trocknem kohlensaurem Kali eine dünne Schichte von Alkohol abschied, der leicht an seinem spirituösen Geruch und dem Verbrennen mit blauer Flamme erkannt wurde. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde mit Schwefelsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Alkohol behandelt, gab beim Abdampfen Krystalle von Orcin. Dieser Aether giebt daher mit Alkalien dieselben Zersetzungsproducte, wie Lecanorsäureäther.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,5380 Grm. Substanz gaben 1,1965 Grm. Kohlensäure und 0,2970 Grm. Wasser.

II. 0,4085 Grm. Substanz gaben 0,9095 Grm. Kohlensäure und 0,2260 Grm. Wasser.

III. 0,4340 Grm. Substanz gaben 0,9640 Grm. Kohlensäure und 0,2335 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	60,65	60,72	60,57
Wasserstoff	6,13	6,14	5,97
Sauerstoff	33,22	33,14	33,46
	100,00	100,00	100,00.

Da man diesen Körper als eine Verbindung von Erythrinsäure mit Aethyloxyd betrachten mufs, so ist die einzige Formel, die man hieraus berechnen kann: C_{38} H_{23} O_{15}, d. h. 1 Aeq. Erythrinsäure, worin 1 At. Wasser durch 1 At.

Aethyloxyd ersetzt ist. Folgendes wäre dann seine Zusammensetzung :

38 Aeq.	Kohlenstoff	2850,0	61,45
23 „	Wasserstoff	287,5	6,19
15 „	Sauerstoff	1500,0	32,36
		4637,5	100,00.

Man sieht, dafs die in obigen Analysen erhaltenen Zahlen nicht sehr gut mit den berechneten übereinstimmen, wenigstens was den Kohlenstoff betrifft. Sie fallen vielmehr näher an die von mir früher bei der Analyse des Lecanorsäureäthers *) erhaltenen Zahlen und die berechnete Zusammensetzung dieses Körpers.

Folgendes ist die Zusammensetzung des Lecanorsäureäthers.

22 Aeq.	Kohlenstoff	1650,0	60,82
13 „	Wasserstoff	162,5	5,99
9 „	Sauerstoff	900,0	33,19
		2712,5	100,00.

Die vollkommene Uebereinstimmung zwischen dieser berechneten Zusammensetzung und obigen Analysen macht es sehr wahrscheinlich, dafs Erythrinsäureäther mit Lecanorsäureäther identisch ist und es wird diefs durch folgende Betrachtungen noch wahrscheinlicher :

1 Aeq. Erythrinsäure	$= C_{34} H_{19} O_{15}$
1 „ krystallisirtes Orcin	$= C_{16} H_{11} O_{7}$
1 „ Lecanorsäureäther	$= C_{18} H_{8} O_{8}$.

Erythrinsäure läfst sich daher als eine copulirte Verbindung von Lecanorsäure und Orcin betrachten. Man kann sie etwa Orcinlecanorsäure nennen. Nach dieser Ansicht wird daher

*) Diese Annal. Bd. LIV S. 268.

durch Behandeln der Erythrinsäure mit kochendem Alkohol die copulirte Säure zerlegt, Orcin wird frei und Lecanorsäure, $C_{18}\ H_8\ O_8$, verbindet sich mit Aethyloxyd, $C_4\ H_5\ O$ und bildet Lecanorsäureäther $C_{22}\ H_{13}\ O_9$. Diese Annahme erklärt zugleich, warum in dem Bleisalz der Erythrinsäure die grofse Anzahl von 4 At. Wasser durch Bleioxyd ersetzt wird. Ich habe nämlich früher gezeigt, dafs in der Bleiverbindung des Orcins 3 Aeq. Wasser durch die gleiche Anzahl von Aequivalenten Bleioxyd ersetzt sind, und Rochleder und Held fanden, dafs in dem lecanorsauren Bleioxyd 1 Aeq. Bleioxyd an die Stelle von 1 Aeq. Wasser in dem Säurehydrat tritt. Erythrinsaures Bleioxyd kann man demnach betrachten als lecanorsaures Bleioxyd $C_{18}\ H_7\ O_7 + PbO$ und Orcinbleioxyd $C_{16}\ H_8\ O_4 + 3\ PbO$ oder $C_{34}\ H_{15}\ O_{11} + 4\ PbO$.

Diese Ansicht scheint mir zugleich einiges Licht auf die Ursache der Verschiedenheit meiner Resultate und der von Heeren und Kane zu werfen. Betrachten wir Erythrinsäure als : $C_{18}\ H_8\ O_8 + C_{16}\ H_{11}\ O_7$, so ist es möglich, dafs das eine Glied dieser Verbindung, nämlich $C_{16}\ H_{11}\ O_7$, durch einen andern Körper in der Art ersetzt werden kann, dafs ein von Erythrinsäure in Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Körper entsteht, der aber mit demselben darin übereinstimmt, dafs er, mit kochendem Alkohol behandelt, Lecanorsäureäther giebt. Es ist möglich, dafs Heeren's Erythrin und Kane's Erythrilin Verbindungen dieser Art sind.

Picroerythrin.

Dieser Körper ist ein von Erythrinsäure abstammendes Product. Ihm mufs der stark bittere Geschmack aller Extracte der Flechten zugeschrieben werden, seyen sie mit Wasser oder Alkohol bereitet. Doch stimmt es in seinen Eigenschaften weder genau mit Heeren's Erythrinbitter, noch mit Kane's Amarythrin überein. Am nächsten kommt es noch dem Telerythrin Kane's,

nach den von ihm angegebenen Eigenschaften. Es entsteht durch Einwirkung des Wassers auf Erythrinsäure. Wenn man reine Erythrinsäure, nach obiger Methode bereitet, mit siedendem Wasser kurze Zeit behandelt, so löst es sich auf, die Flüskeit erhält einen bitteren Geschmack und setzt beim Abkühlen keine Erythrinsäure ab. Beim Abdampfen erhält man eine braune, klebrige Masse von einem Geschmack zwischen bitter und süfs. Diese Masse wird nach einiger Zeit fest und krystallinisch. Man behandelt sie mit kaltem Wasser, das reines nnd weifses Picroerythrin zurückläfst. Ich habe im Vorhergehenden erwähnt, wie man es als Nebenproduct bei der Bereitung der Erythrinsäure erhält. Bei der Behandlung der Flechten mit kochendem Wasser erhält man dasselbe in gröfserer Menge als Erythrinsäure. Auch beim Ausziehen der Flechten mit siedendem Alkohol erhält man beträchtliche Mengen davon.

Picroerythrin besitzt folgende Eigenschaften. Es hat einen stark, aber nicht unangenehm, bitteren Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch seine Löslichkeit in Aether unterscheidet es sich von Kane's Amarythrin und Telerythrin, welche in dieser Flüssigkeit sich nicht lösen. In kaltem Wasser löst es sich nur unbedeutend, dagegen leicht in kochendem, doch setzt die warme Lösung beim Erkalten nichts ab. Beim Abdampfen der wässerigen oder alkoholischen Lösung bleibt es als weifse krystallinische Masse zurück, doch nie in bestimmbaren Krystallen oder in Nadeln. Seine Lösungen röthen sehr schwach Lackmuspapier. Es erfährt weder mit kochendem Wasser behandelt, eine weitere Zersetzung, noch bildet es, mit Alkohol gekocht, einen Aether. Es hat daher nur geringes oder kein Recht, als Säure betrachtet zu werden. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, zersetzt sich und verbrennt mit leuchtender Flamme, ohne Asche zu hinterlassen. In einer Proberöhre erhitzt, giebt es ein Sublimat von Orcin. Von kochender Salpetersäure wird es unter Ent-

wickelung von rothen Dämpfen zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und zersetzt es beim Erhitzen, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Es löst sich in der Kälte in kaustischen Alkalien. Seine Lösung in Barytwasser setzt beim Kochen kohlensauren Baryt ab, worauf die Lösung nur Orcin enthält. Seine Lösungen in Alkalien werden beim Aussetzen an die Luft schnell roth. Seine wässerige Lösung wird durch Bleizucker nicht, durch basisch-essigsaures Bleioxyd dagegen reichlich gefällt. Sie nimmt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Farbe an, die durch Ammoniak zerstört wird, indem sogleich Eisenoxyd sich niederschlägt. Salpetersaures Silberoxyd wird selbst beim Kochen davon nicht geändert; auf Zusatz von Ammoniak entsteht indessen ein Niederschlag, der beim Kochen reducirt wird, indem sich das Silber spiegelnd auf die Gefäfswand absetzt. Goldchlorid wird beim Sieden allmälig unter Absatz von metallischen Schuppen reducirt. Mit Leim entsteht kein Niederschlag. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,5090 Grm. Substanz gaben 0,9830 Grm. Kohlensäure und 0,2850 Grm. Wasser.

II. 0,4690 Grm. Substanz gaben 0,8970 Grm. Kohlensäure und 0,2510 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen geben die Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
34	Aeq. Kohlenstoff	2550	52,57	52,86	52,16
24	„ Wasserstoff	300	6,18	6,22	5,94
20	„ Sauerstoff	2000	41,25	40,92	41,90
		4850	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindung mit Bleioxyd wurde durch Niederschlagen mit basisch-essigsaurem Bleioxyd dargestellt und gab folgende Resultate :

0,2575 Grm. Substanz gaben 0,1465 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

0,3185 Grm. Substanz gaben 0,0220 Grm. Blei und 0,1960 Grm. Bleioxyd.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
34 Aeq.	Kohlenstoff	2550	15,93	15,51
24 »	Wasserstoff	300	1,87	1,85
20 »	Sauerstoff	2000	12,51	13,70
8 »	Bleioxyd	11156	69,69	68,94
		16006	100,00	100,00.

Erythrinsäure nimmt daher bei ihrer Umwandlung in Picroerythrin die Elemente von 5 Aeq. Wasser auf.

Rocellsäure.

Diese Säure wurde von Heeren entdeckt. Wenn man die Flechten mit Ammoniak in der Kälte auszieht, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche Rocellsäure und Erythrinsäure enthält. Die Rocellsäure kann man durch Zusatz von Chlorcalcium daraus abscheiden, wodurch ein Niederschlag von rocellsaurem Kalk entsteht, oder auch durch Fällen beider Säuren mit Salzsäure und Behandeln des Niederschlags mit kochendem Wasser, das die Erythrinsäure löst und die Rocellsäure zurückläfst. Auf diese Art erhält man indessen die Säure nicht so rein, als durch Ausziehen mit Alkohol, da das Ammoniak zugleich aus den Flechten eine braune Substanz aufnimmt, die nur schwierig von der Säure zu trennen ist. Ich ziehe daher die im Vorhergehenden beschriebene Methode vor. Rocellsäure ist eine Art fette Säure. Ich habe an der von Heeren gegebenen Beschreibung nichts zu ändern und nur weniges hinzuzufügen. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus einer warmen alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim Abkühlen in dünnen Nadeln, welche trocken eine weifse krystallinische Masse bilden. Beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösung erhält man sie in gröfseren und eher bestimmbaren Krystallen.

Ihre Lösungen röthen stark Lackmuspapier. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder eine krystallinische Masse bildet; beim weiteren Erhitzen wird sie unter Entwickelung eines Geruchs nach brennendem Fett zersetzt und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. In einer Proberöhre erhitzt, schmilzt sie unter Entwickelung eines öligen Sublimats und hinterläfst wenig oder gar keinen Rückstand; das Sublimat krystallisirt bald, läfst sich von Neuem sublimiren, bleibt aber dann flüssig. Rocellsäure löst sich in Alkalien, dagegen nicht in verdünnten Säuren. Wenn man Kalilauge auf sie giefst, so schwillt sie zu einer gelatinösen Masse auf, welche in der Lauge unlöslich ist, sich aber in Wasser löst. Die Lösung schäumt beim Kochen wie Seifenwasser; starke Säuren schlagen die Rocellsäure daraus in Flocken nieder. Die Lösung giebt beim Abdampfen eine krystallinische seifenartige Masse. Ammoniak verhält sich ähnlich. Sie ist ebenso in kohlensauren Alkalien löslich, wobei die Kohlensäure beim Sieden ausgetrieben wird, dagegen löst sie sich nicht in Kalk- und Barytwasser. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium und Chlorbarium flockige Niederschläge, welche aus rocellsaurem Kalk und Baryt bestehen. Eine alkoholische Lösung von Rocellsäure wird durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol niedergeschlagen, nicht aber durch salpetersaures Silberoxyd. Eine Lösung der Rocellsäure in Ammoniak giebt dagegen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen braun, aber nicht vollständig reducirt wird. Eine alkoholische Lösung der Säure reducirt Goldchlorid beim Sieden nicht. Mit Kupferoxyd verbrannt, erhielt ich von :

I. 0,4210 Grm. Substanz 1,0200 Grm. Kohlensäure und 0,4025 Grm. Wasser.

II. 0,2815 Grm. Substanz 0,6795 Grm. Kohlensäure und 0,2720 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden	
24 Aeq. Kohlenstoff		1800,0	66,97	66,07	65,83
23 „	Wasserstoff	287,5	10,69	10,62	10,73
6 „	Sauerstoff	600,0	22,34	23,31	23,44
		2687,5	100,00	100,00	100,00.

Das Bleisalz wurde durch Auflösen der Säure in wenig Ammoniak und Niederschlagen mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt.

I. 0,4475 Grm. Substanz gaben 0,5530 Grm. Kohlensäure und 0,2070 Grm. Wasser.
0,3405 Grm. Substanz gaben 0,0705 Grm. Blei und 0,0990 Grm. Bleioxyd.

II. 0,4360 Grm. Substanz gaben 0,5490 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.
0,2860 Grm. Substanz gaben 0,0730 Grm. Blei und 0,0675 Grm. Bleioxyd.

Diese Zahlen geben die Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
24 Aeq. Kohlenstoff		1800	33,55	33,70	34,34
22 „	Wasserstoff	275	5,12	5,13	5,16
5 „	Sauerstoff	500	9,34	9,81	9,42
2 „	Bleioxyd	2789	51,99	51,36	51,08
		5364	100,00	100,00	100,00.

Es ist diefs demnach ein basisches Salz. Durch Mangel an Material wurde ich bis jetzt gehindert, die übrigen Salze der Säure zu untersuchen, doch hoffe ich in der Kürze diefs thun zu können.

Ueber Saturationen;

von Dr. *Mohr* in Coblenz.

Die gewöhnliche Art, die Saturationen in den Apotheken darzustellen, ist so weit von dem eigentlichen Heilzwecke des Arztes entfernt, dafs in den meisten Fällen statt eines nervenbelebenden, erquickenden Brausetrankes ein fades, durchpeitschtes und mit Lackmuspapieren und Pistillen abgequältes Liquidum dem Kranken gereicht wird. Arzt und Apotheker tragen redlich zu dem Verfehlen ihres Zweckes bei; der Arzt dadurch, dafs er auf das Recept setzt : saturetur exacte, und der Apotheker dadurch, dafs er es ausführt. Wenn es hierbei auf eine haarscharfe Sättigung nur im Geringsten ankäme, so könnte man viel sicherer Kali aceticum und Liquor Ammonii acetici verschreiben, als dafs man Kali und Ammonium carbonicum mit Essig wollte sättigen lassen. Mit demselben Grunde könnte man aber auch Natrum tartaricum statt Pulvis aërophorus verabreichen.

Der eigentliche Zweck der Saturationen ist allmählich so sehr aus den Augen verloren worden, dafs mich Aerzte ganz redlich wollten glauben machen, es sey im Grunde gleichgültig, ob sie eine Saturation oder Kali aceticum verschrieben. Leider ist dies auch wahr, wenn sie in ihrem Recepte dem Apotheker nicht genau Anweisung geben, wie er die Arznei bereiten soll, wenn sie ihn streng zur genauen Sättigung, nöthigenfalls zur Prüfung mit Lackmuspapier anweisen, wenn der Apotheker noch zweifelhaft darüber seyn kann, ob man eine Saturation filtriren dürfe, oder nicht.

Aus diesen Gründen habe ich in der Bereitung der Saturationen in meiner Officin ein ganz neues Regim mit Vorwissen der hiesigen Aerzte eingeführt, und ist dasselbe von

einem solchen Erfolge begleitet gewesen, dafs nun viele, welche die Saturationen als unwirksame Mittel längst bei Seite gelegt hatten, dieselben mit Vorliebe wieder hervorzogen.

Die Grundsätze, welche ich dabei eingeführt habe, sind folgende:

1) Jede Saturation mufs unmittelbar, ohne weitere Prüfung mit Lackmuspapier, ohne Hülfe eines Mörsers oder Filters, im Glase selbst gemacht und die dabei entwickelte Kohlensäure von der Flüssigkeit alle oder doch gröfstentheils verschluckt werden.

Zu dem Zwecke sind die alkalimetrischen und acidimetrischen Stärken der dabei gebrauchten Säuren und Alkalien durch vorläufige Versuche genau zu bestimmen.

2) Bei der Saturation mufs nicht alles Alkali zersetzt werden, sondern es ist besser, wenn eine kleine Menge doppeltkohlensaures Alkali, als wenn freie Säure vorherrschend bleibt. Man hat schon doppelt kohlensaures Kali allein mit gutem Erfolge statt Brausetrank gegeben. Da diese Arzneiformen besonders bei verstimmter Magenthätigkeit und vorwaltender Säure gegeben werden, so entspricht das doppelt kohlensaure Alkali dem zwiefachen Zwecke, die Magensäure aufzunehmen, und noch Kohlensäure im Magen zu entwickeln.

Nach diesen Grundsätzen ist nun folgende Bereitungsart der Saturationen allmählich ausgebildet worden.

Zuerst wird das Alkali (Kali oder Natrum oder Ammonium carbonicum) in klarer Auflösung von bestimmter Stärke in das Glas tarirt. Bekanntlich enthält der officinelle Liquor Kali carbonici $^1/_3$ Kali carbonicum, und der Liquor Ammonii carbonici $^1/_6$ Ammonium carbonicum. Man tarirt also vom ersteren das dreifache, vom letzteren das sechsfache Gewicht in das Glas ab. Natrum carbonicum crystallisatum wird in reinen Krystallen abgewogen und in der ganzen Menge des Wassers gelöst. Nun werden die übrigen Ingredienzien, wie etwa Aqua Amygdalarum amar., und der Syrupus in's Glas tarirt. Sind Tropfen dabei,

wie Opiumtinctur, so werden diese vor allem andern in's Glas gezählt. Man fügt nun die ganze Menge des Wassers ebenfalls in's Glas und mischt alles durch Schütteln. Das Arzneiglas nebst Inhalt wird nun fünf Minuten lang in ein mit frisch gepumptem Wasser gefülltes Gefäfs zur Abkühlung gestellt. Ein passender Propfen ist schon vorher probirt worden und liegt zur Hand. Nun wird zuletzt die Säure, gewöhnlich guter Weinessig, genau abgemessen, in's Glas gegeben und augenblicklich der Stopfen fest aufgesetzt. Man läfst nun das Glas ganz ruhig stehen und bereitet eine Schlinge aus Bindfaden, die man über den Pfropf wirft und womit man ihn fest um den Hals der Flasche anbindet. Diese Schlinge, die ich den Champagnerknoten nenne, weil man damit die Pfropfen auf die Champagnerflaschen festbindet, läfst sich nicht leicht mit Worten ohne Zeichnung beschreiben. Ich habe mir sie in einer hiesigen Champagnerfabrik zeigen lassen und sie vielfach in der Receptur eingeführt. Sie dient auch zum Festbinden der Pfropfen auf Arzneigläser, die auf's Land verschickt werden, weil diese von der Tectur allein nicht gehörig geschützt werden, sowie auch im Keller zum Befestigen der Pfropfen auf Flüssigkeiten, die sehr flüchtig sind oder in Gährung gerathen können.

Nachdem der Kork auf die Flasche festgebunden ist, stellt man dieselbe wieder in kaltes Wasser und bewegt sie leise. Nach einiger Zeit bewegt man sie noch einmal sanft im Kreise herumdrehend, wodurch sich die Flüssigkeiten allmählig vermischen.

Auf diese Weise kann man eine solche Menge Kohlensäure ganz gefahrlos an's Wasser binden, die bei stürmischem Schütteln die Flasche zersprengt haben würde. Immer aber mufs das Glas zu dem stärksten gehören, das man von der Hütte erhalten kann. Ich habe zu Saturationen mir eigne Gläser auf den Hütten machen lassen, sogenanntes doppeltes Glas, von dem man für gleiches Geld ¼ Gläser weniger an Zahl erhält.

In Ermangelung solcher Gläser bedient man sich auch der steinernen Krügelchen, die noch viel stärker sind.

Beim Oeffnen des Glases hat man nur den Bindfaden durchzuschneiden und seitlich etwas an den Kork zu drücken. Er mufs mit lebhaftem Knall von der Flasche fliegen. Die Flüssigkeit geräth in ein leichtes Aufwallen, wobei ein zarter Nebel, wie aus der Champagnerflasche, aufsteigt. Im silbernen Löffel perlt die Flüssigkeit sehr stark und bedeckt den ganzen Boden mit erbsengrofsen Gasblasen.

Man mufs die Leute, welche die Arznei abholen, darauf vorbereiten und belehren, dafs sie die Arznei nicht schütteln sollen und in kaltes Wasser stellen. Auch wird in der Apotheke häufig das Glas in Löschpapier eingeschlagen und damit in kaltes Wasser getaucht, verabreicht.

Ich will nun noch einige Erfahrungen hinzufügen, die in speciellen Fällen auch für den Arzt nützlich seyn können.

Verschreibt der Arzt zu viel Substanz und zu wenig Wasser, so kann die Kohlensäure nicht alle gebunden bleiben und man mufs einen Theil entweichen lassen. 1 Drachme Kali carbonicum giebt 6 Unzen einer ganz starken Flüssigkeit. Es darf nicht die geringste Spur Kohlensäure entweichen. Vom Ammonium carbonicum genügen 2 Scrupel für 6 Unzen Flüssigkeit. Von allen destillirten Wassern eignet sich Aq. Menthae piperitae am besten zu Saturationen; es nimmt leichter als reines Wasser die Kohlensäure auf, vielleicht, weil es keine atmosphärische Luft enthält. Als Beispiele, wie eine Saturation verschrieben werden soll, können folgende dienen.

R. Tincturae Opii croc. gutt X.
Syrupi simplicis Unc. β.
Liquoris Kali carbonici Dr. iii.
Aq. Menthae piperitae Unc. iii;
hoc ordine in vitro mixtis adde
Aceti crudi Unc. duas;
vitrum extemplo obturatum sensim agitetur.

Oder :

R. Tincturae (cujusvis) Dr. β.
Syrupi simpl.
Liquoris Ammon. carbon. aa Unc. β.
Aquae Melissae Unc. iii.
Aceti crudi Unc. unam,
hoc ordine caute in vitro forti misce, cavens ne gas evolet.

In dieser Formel ist absichtlich etwas Ammonium carbonicum im Ueberschufs, um zugleich diaphoretisch zu wirken.

Oder Potio Piverii :

R. Syrupi Sacchari Unc. semis.
Liquoris Kali carbonici Dr. tres.
Aquae communis Unc. quatuor,
mixtis in vitro adjice
Acidi citrici pulv. Grana quinquaginta, antea in Aquae communis Unc. una soluta.

Die Bestimmung derjenigen Mengen von Säuren und Alkalien, welche sich wechselseitig genau zersetzen, wäre eine sehr einfache Sache, wenn alle Substanzen im chemisch reinen Zustande und mit dem richtigen Wassergehalte in der Officin vorhanden seyn könnten. Selbst das Sal Tartari würde, wenn es nicht eben frisch geglühet wäre, nicht 100 Procent kohlensaures Kali darstellen, denn bei dem Eindampfen in eisernen oder porcellanenen Gefäfsen behält es noch immer etwas Feuchtigkeit zurück. Das Kali carbonicum depuratum enthält aber seiner Abstammung nach immer einige fremde Salze, nämlich salzsaures und schwefelsaures Kali und Kochsalz. Man müfste demnach das Atomgewicht dieses Salzes um den Procentgehalt dieser fremden Salze und der Feuchtigkeit vermehren, wenn es, in seiner Menge genommen, gerade ein chemisches Atom des reinen Körpers enthalten solle.

Gesetzt z. B. das kohlensaure Kali enthalte nur 80 Procent

chemisch reines Salz, also $^1/_5$ fremde Bestandtheile. Wenn ich demnach 5 Theile des Salzes abwiege, so habe ich nur 4 Theile des reinen Körpers darin enthalten; ich mufs defshalb das Mischungsgewicht dieses unreinen Körpers $^5/_4$ Mal nehmen, um darin ein chemisches Aequivalent des reinen Körpers zu haben. $^5/_4$ ist aber $^{100}/_{80}$ oder die umgekehrte procentische Reinheit. Nenne ich demnach das gewöhnliche Aequivalent das chemische Atom, so kann man sehr passend das mit dem umgekehrten Verhältnifs der procentischen Reinheit multiplicirte (oder direct mit der procentischen Reinheit dividirte) Atomgewicht das pharmaceutische Aequivalent nennen.

Im Folgenden theile ich eine Reihe von Versuchen mit, die in meiner Officin als Basis dienen, um die relativen pharmaceutischen Mengen sich wechselseitig zersetzender Körper zu bestimmen.

1) 5 Gramm Kali carbonicum depuratum entwickelten mit überschüssiger Schwefelsäure in einem passenden Apparate *) 1,276 Gramm Kohlensäure; 100 Gramm würden also 25,52 entwickelt haben; nach den stöchiometrischen Tabellen hätten sie aber 31,91 Gr. entwickeln sollen, folglich ist die procentische Reinheit $\frac{25,52}{31,91} = \frac{x}{100} = 79,97$ oder 80 pC.

Das chemische Atom ist 69,42 (H = 1) also das pharmaceutische $69,42 \times \frac{100}{80} = 86,77$.

Von einem ganz frisch bereiteten Kali carbonicum e Tartaro hinterliefsen 5,203 Gramm im Platintiegel geglüht 4,433 Rest; sie verloren also 0,770 Gramm oder 14,8 pC. an Wasser.

Diese 4,333 Gramm des geglühten Salzes gaben 1,356 Kohlensäure oder 100 Theile gaben 30,589, während sie 31,91 hätten geben sollen. Die procentische Reinheit des wasserleeren

*) Siehe Fresenius und Will, Alkalimetrie oder Rose's analytische Chemie.

Salzes ist also 95,859; die des in staubiger Trockenheit durch Eintrocknen erhaltenen, aber nicht geglühten mit 14,8 pC. Wasser ist nur 81,699.

Da es nun im Ganzen selten so scharf getrocknet wird, so wollen wir das obige Reinheitsverhältnifs von 80 pC., was eben so wohl für ein gut bereitetes Kali carbonicum depuratum, als e Tartaro gilt, beibehalten.

2) 5 Gramm Natrum carbonicum crystallisatum gaben in demselben Apparate 0,7 Gramm CO_2; also 100 Gramm 14 Gr. Sie hätten aber nach den Tabellen 15,43 geben sollen. Die procentische Reinheit ist also $\frac{14}{15,43} = 90,7$ pC. und das pharmaceutische Atom statt 153,61 ist $153,61 \times \frac{100}{90,7} = 159,3$.

3) 5 Gramm Natrum bicarbonicum gaben, im selben Apparate zersetzt, 2,48 Gramm Kohlensäure; 100 Gramm geben also 49,6; sie solten aber nach den Tafeln 52,34 CO_2 geben. Die procentische Reinheit ist demnach $\frac{49,60}{52,35} = 94,7$ pC. und das pharmaceutische Atomgewicht ist $84,64 \times \frac{100}{94,7} = 89,37$.

Diese Voraussetzung gründet sich auf die Annahme, dafs das Salz nur Bicarbonat enthält. Man prüft diese Unterstellung, wenn man eine gleiche Menge des Salzes in einem Tiegel glühet, und die geglühte Masse ebenfalls zersetzt. Sie mufs nun die Hälfte der vorigen Menge Kohlensäure geben. Giebt sie mehr, so hat das Salz einfaches kohlensaures Salz enthalten und mufs ausgewaschen werden. Das vorliegende Salz hat dieser Bedingung sehr gut entsprochen.

4) 4 Gramm gepulverte Weinsteinsäure entwickelte mit überschüssigem doppelt kohlensaurem Natron behandelt 2,2 Gramm Kohlensäure.

Wenn das halbe Atomgewicht der krystallisirten Weinsteinsäure mit 1 Atom Wasser 75,56 ist, so mufs dasselbe aus

einem Bicarbonate 2 At. Kohlensäure = 44,30 Grm. entwickeln. Nach diesem Verhältnisse würden die obigen 4 Grm. Weinsteinsäure 2,34 Grm. CO_2 freimachen. Nun haben sie aber nur 2,2 entwickelt, folglich ist die procentische Reinheit $\frac{2,2}{2,34} = 94$ pC. Das pharmaceutische Aequivalent ist demnach $75,56 \times \frac{100}{94} = 80,4$.

Da die Weinsteinsäure eine zweibasische Säure ist, so ist hier das halbe Atom genommen, nämlich diejenige Menge, die sich mit 1 Atom Basis verbindet.

5) 4 Gramm Citronensäure entwickelte aus überschüssigem doppelt kohlensaurem Natron 2,435 Kohlensäure. Nehmen wir an, die Citronensäure soll bei 100° getrocknet seyn und der Formel C_{12} H_5 O_{11} + 3 aq. entsprechen, so ist ihr Atomgewicht 193,60.

Als eine dreibasische Säure nimmt sie 3 Atome Basis auf und verdrängt aus Bicarbonaten 6 Atom Kohlensäure = 132,90; nach diesem Verhältnifs hatten die obigen 4 Gramm 2,746 Kohlensäure verdrängen mussen, statt 2,435 Grm., welche wirklich entwickelt wurden. Die procentische Reinheit ist demnach $\frac{2,435}{2,746} = 88,67$ pC., und das pharmaceutische Atom 218,3. Da sie aber eine dreibasische Säure ist, so müssen wir davon den dritten Theil oder 72,7 nehmen.

Dafs die Citronensäure hier mit einer Reinheit von nur 88 pC. auftritt, beweist nicht, dafs sie wirklich unrein war, sondern es liegt darin, dafs die Annahme, sie enthalte nur 3 At. Wasser oder sey bei 100° getrocknet, nicht zutrifft. Es giebt bekanntlich noch zwei Verbindungen mit 4 und 5 Atom Wasser, deren procentische Reinheit offenbar viel höher zu stehen kommen würde, als die einer wasserärmeren Verbindung. Auf unseren Zweck hat es aber keinen Einflufs, weil in dem

Verhältnifs, als das Atomgewicht durch Zurechnen von Wasser steigt, auch die procentische Reinheit zunimmt.

6) 4 Gramm Weinsteinsäure erforderten zur Sättigung 4,7 Gramm Ammonium carbonicum.

Es verhält sich das Gewicht der Weinsteinsäure zu dem des kohlensauren Ammoniaks wie das pharmaceutische Atom der Weinsteinsäure zu dem pharmaceutischen Atom des Ammoniaks, also 4 : 4,7 = 80,4 : 94,45.

Stellen wir nun diese Resultate tabellarisch zusammen, so haben wir :

Namen	Formel der reinen Verbindung	Procentische Reinheit	Chemisches Atomgewicht	Pharmaceutisches Atomgewicht
Kali carbonicum depuratum	$KaO + CO_2$	80	69,42	86,77
Natrum carbonicum crystallisat.	$NaO + CO_2 + 10$ aq.	90,7	143,61	159,3
Natrum bicarbonicum	$NaO + 2 CO_2 +$ aq.	94,7	84,64	89,37
Acidum tartaricum	$C_8 H_4 O_{10} + 2$ aq.	94	$\frac{151,18}{2}$	80,4
Acidum citricum	$C_{12} H_5 O_{11} + 3$ aq.	88,67	$\frac{193,60}{3}$	72,7
Ammonium carbonicum	$^2/_3$ u. $^3/_4$ kohlensaures	—	—	94,45

Aus der letzten Colonne ersieht man unmittelbar die Mengen der in gewöhnlicher Reinheit vorhandenen Stoffe, welche sich genau oder annähernd genau sättigen.

Eine Saturation kann nie neutral reagiren, so lange sie freie Kohlensäure enthält, und es ist die Anwendung von Lackmuspapier eine ganz leere Spielerei, die nur zu Irrthum führt. Denn eine Flüssigkeit, die frisch das Lackmuspapier entschieden röthet, kann sogar noch freies kohlensaures Alkali enthalten und nach dem Erhitzen das rothe Papier blau färben. Und was wäre auch an einer kleinen Menge freier Säure oder Alkali gelegen. Es giebt Recepte, worin zu einer mit der gröfsten

Schärfe gemachten Saturation noch Syrupus Succi Citri gefügt wird. Wären nur alle Recepte so gut verschrieben, als der Apotheker sie anfertigt, so stünde es glänzend um die Heilkunst.

Aus obiger Tabelle sollen nun noch einige Verhältnisse auf pharmaceutische Gewichte (z. B. auf eine Drachme) berechnet abgeleitet werden.

1 Drachme *Kali carbon. depuratum* sättigt :

55 Gran Acidum tartaricum,
50 Gran Acidum citricum,
2 Unzen Acetum crudum,
3 Unzen Acetum destillatum oder Succus Citri.

1 Drachme *Natrum bicarbonicum* sättigt :

54 Gran Acidum tartaricum,
48 Gran Acidum citricum,
15½ Drachm. Acetum crudum,
23 Drachm. Acetum destillatum oder Succus Citri.

1 Drachme *Natrum carbonicum crystallisatum* sättigt :

30 Gran Acid. tartaric.,
27 Gran Acid. citric.,
9 Drachm. Acetum crudum,
13 Drachm. Acet. dest. und Succus Citri.

1 Drachme *Ammonium carbonicum* sättigt :

53 Gran Acid. tartaricum,
46 Gran Acid. citricum,
14⅓ Drachm. Acet. crudum,
21½ Drachm. Acet. destill. in Succus Citri.

1 Drachme *Acid. tartaricum* sättigt :

65 Gran Kali carbonicum depur.,
66 Gran Natrum bicarbon.,
70 Gran Ammon. carbonic.,
119 Gran Natrum carbon. crystall.

1 Drachm. *Acid. citricum* sättigt :

71 Gran Kali carbonicum depur.,
75 Gran Natrum bicarbon.,
78 Gran Ammon. carbon.,
131 Gran Natr. carbon. cryst.

3 Unzen *Succus Citr.* oder *Acet. destill.*, und 2 Unzen *Acetum crudum* sättigen :

60 Gran Kali carbon. depur.,
62 Gran Natrum bicarbon.,
67 Gran Ammon. carbon.,
110 Gran Natrum carbon. cryst.

Künstlicher Succus Citri enthält in 3 Unzen circa 50 Gran Acid. citricum cryst.

Ueber einige neue, schwefelhaltige Verbindungen des Aethyls und Methyls;

von *A. Cahours.*

(Annales de Chimie et de Physique 3me sér., T. XVIII, p. 257.)

Regnault hat in seiner Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf die Aether ein ausgezeichnetes und sehr einfaches Verfahren für die Darstellung von einfach Schwefelmethyl und Aethyl angegeben und zugleich die Haupteigenschaften des einfach Schwefelmethyls mitgetheilt.

Seitdem hat Gregory das Mercaptan der Methylreihe dargestellt und nachgewiesen, dafs, wie zu erwarten war, dasselbe dem Mercaptan der Aethylreihe ähnliche Eigenschaften besitzt. Es blieb nun noch zu untersuchen übrig, ob nicht durch Einwirkung alkalischer Schwefelmetalle, aufser den be-

kannten Verbindungen $C_2 H_3 S$; $C_2 H_3 S + HS$; höhere Schwefelungsstufen des Methyls darzustellen sind; dieses ist die Aufgabe, die ich mir bei der Vornahme der folgenden Untersuchung gestellt habe. Ich habe nun gefunden, dafs, wenn man bei Anwendung der Methode von Regnault oder der von Zeise, statt des einfach Schwefelkaliums höhere Schwefelungsstufen dieses Metalls benutzt, man zwei neue Verbindungen, nämlich das doppelt und das dreifach Schwefelmethyl, erhalten kann.

Doppelt Schwefelmethyl

erhält man mit gleicher Leichtigkeit durch Einleiten des gasförmigen Chlormethyls in eine alkoholische Lösung von doppelt Schwefelkalium oder durch Destillation der Mischung von concentrirten Lösungen des doppelt Schwefelkaliums und des schwefelsauren Methyloxydkalks. In beiden Fällen erhält man eine durchsichtige, schwach gelbliche Flüssigkeit, welche bei 110—112° C zu sieden beginnt, deren Siedepunkt aber allmählich bis 160°—170° steigt.

Wenn das doppelt Schwefelkalium, das man anwendet, sehr rein ist, so destillirt der gröfsere Theil der Flüssigkeit bei 110—120° C über. Indem man diesen Theil für sich auffängt, über Chlorcalcium trocknet und ihn ein- oder zweimal vorsichtig rectificirt, erhält man endlich eine Flüssigkeit, die zwischen 116° und 118° siedet und doppelt Schwefelmethyl ist. In reinem Zustande ist es eine farblose Flüssigkeit, vollkommen durchsichtig, stark lichtbrechend, von unerträglichem und haftendem Geruch nach Zwiebeln. Sein specifisches Gewicht ist 1,046 bei 18° C. Es ist im Wasser kaum löslich, doch theilt es ihm seinen eigenthümlichen Geruch mit. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen. Durch einen glühenden Körper wird es entzündet und verbrennt mit blauer Farbe unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure.

Das Chlor wirkt heftig auf diesen Körper ein, es entsteht zuerst eine ambragelbe Substanz, die in rhombischen Tafeln von starkem Glanz krystallisirt. Sie werden bald zerstört, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche zuletzt rubinroth wird, bei fortgesetzter Einwirkung erhält man Chlorschwefel, SCl und gechlortes Schwefelmethyl $C_2\ Cl_3\ S$.

Brom wirkt ähnlich auf diesen Körper ein, indem es Produkte bildet, in denen Wasserstoff durch gleiche Aequivalente Brom ersetzt ist.

Sehr verdünnte Salpetersäure greift in der Kälte das doppelt Schwefelmethyl nicht merklich an; Salpetersäure von mittlerer Concentration dagegen wirkt sehr heftig ein; es entsteht Schwefelsäure und zugleich eine eigenthümliche Säure, welche mit Kali ein in asbestartigen Nadeln krystallisirendes Salz bildet, und mit Baryt ein in farblosen, stark glänzenden Tafeln krystallisirendes Salz. Eben so bildet dieselbe mit Strontian, Kalk und Bleioxyd lösliche und krystallisirbare Salze.

Concentrirte Schwefelsäure löst doppelt Schwefelmethyl in der Kälte auf und zersetzt es beim Erwärmen.

In einer Retorte mit concentrirter Kalilauge erhitzt destillirt es ohne Veränderung; bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,463 Grm. Substanz gaben 0,263 Grm. Wasser und 0,434 Grm. Kohlensäure.

II. 0,626 Grm. Substanz gaben 0,358 Grm. Wasser und 0,582 Grm. Kohlensäure.

III. 0,348 Grm. Substanz gaben 1,722 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,690 Grm. Substanz von anderer Darstellung gaben 0,398 Grm. Wasser und 0,644 Grm. Kohlensäure.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	2	150,0	25,53	25,57	25,36	»	25,45
Wasserstoff	3	37,5	6,38	6,30	6,34	»	6,40
Schwefel	2	400,0	68,09	»	»	67,90	»
		587,5	100,00.				

Die bestimmte Dampfdichte bestätigt vollkommen die vorhergehende Formel; ich erhielt hierbei folgende Zahlen :

Temperatur der Luft	22° C.
Temperatur des Dampfes	202° C.
Ueberschufs des Gewichts des Ballons	0,250 Grm.
Inhalt des Ballons	193 CC.
Barometer	0,759 M.
Rückbleibende Luft	1 CC.
Die hieraus berechnete Dichte ist	3,310
Bei einem andern Versuch fand ich	3,287.

Wenn man annimmt, dafs obige Formel 2 Volum Dampf giebt, so ist das berechnete specifische Gewicht 3,259, was mit dem gefundenen hinreichend nahe übereinstimmt.

Wendet man statt des doppelt Schwefelkalium eine höhere Schwefelungsstufe dieses Metalls bei der vorher erwähnten Darstellung an, so erhält man zwar auch eine beträchtliche Menge von doppelt Schwefelmethyl, aber später, bei 200° C ungefähr, destillirt ein mehr Schwefel enthaltender, ambrafarbiger Körper über, der sich gegen Salpetersäure und Chlor auf analoge Weise verhält.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate :

I. 0,508 Grm. Substanz gaben 0,222 Grm. Wasser und 0,367 Grm. Kohlensäure.

II. 0,384 Grm. Substanz gaben 2,120 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,620 Grm. Substanz von anderer Darstellung gaben 0,269 Grm. Wasser und 0,438 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	Aeq.	Berechnet		I.	II.	III.
Kohlenstoff	2	150,0	19,05	19,70	»	19,26
Wasserstoff	3	37,5	4,76	4,85	»	4,80
Schwefel	3	600,0	76,19	»	75,6	»
		787,5	100,00.			

Der hohe Siedpunkt dieses Körpers und seine leichte Zersetzbarkeit in der Wärme haben mich an der Bestimmung seiner Dampfdichte gehindert; doch zeigen die vorhergehenden Analysen deutlich die Existenz des dreifach Schwefelmethyls. Es ist daher durch meine Analysen festgestellt, dafs das Methyl zwei neue, schwefelhaltige Verbindungen liefert; dieses Radical bildet demnach mit dem Schwefel folgende Reihe:

$$\left.\begin{array}{l} C_2\,H_3\,S \\ C_2\,H_3\,S + SH \\ C_2\,H_3\,S_2 \\ C_2\,H_3\,S_3 \end{array}\right\} \begin{array}{c} \text{vollkommen analog} \\ \text{den Verbindungen} \\ \text{des Schwefels mit} \\ \text{Kalium} \end{array} \left\{\begin{array}{l} K\,S \\ K\,S + SH \\ K\,S_2 \\ K\,S_3 \end{array}\right.$$

Schwefelcyanmethyl.

Liebig hat schon vor mehreren Jahren unter dem Namen Schwefelcyanäthyl eine Verbindung beschrieben, die er durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Schwefelcyankalium dargestellt hatte. Später wurden seine Resultate bestritten und die Existenz dieses Körpers von Manchen für sehr problematisch gehalten. Da ich mich mit den Schwefelverbindungen des Methyls beschäftigte, so glaubte ich die Erzeugung der Schwefelcyanverbindung versuchen zu müssen. Indem ich nun eine Methode anwandte, die analog der bei der Darstellung der Schwefelverbindungen befolgten war, erhielt ich diesen Körper in vollkommen reinem Zustande. Ich destillirte nämlich eine Mischung von gleichen Theilen Schwefelcyankalium und schwefelsaurem Methyloxydkalk, beide in concentrirter Lösung angewandt, wobei mit den Wasserdämpfen eine schwere, gelbliche Flüssigkeit überging, welche, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, einen merklich constanten Siedepunkt zeigt; $^{9}/_{10}$

des Products gehen bei 132—133° C. über, zuletzt erhöht sich die Temperatur auf 137—138° C.

Die Darstellung dieses Körpers ist des heftigen Stofsens wegen, wobei leicht etwas übergeschleudert wird, ziemlich schwierig. Man mufs langsam erhitzen und Retorten von wenigstens zehnfachem Rauminhalt der Mischung anwenden.

Das durch Digestion mit Chlorcalcium und Rectification gereinigte Schwefelcyanmethyl ist eine farblose, sehr durchsichtige Flüssigkeit; es besitzt einen lauchartigen Geruch; sein Dampf ist unangenehm, betäubend. Es siedet regelmäfsig bei 132—133° C. Sein specifisches Gewicht ist 1,115 bei 16° C. Von Wasser wird es nur in sehr geringer Menge gelöst, das dadurch seinen Geruch annimmt. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen. Chlor greift es in zerstreutem Licht nur langsam an; es bilden sich schöne Krystalle von festem Chlorcyan und eine beträchtliche Menge eines schweren gelben Oels, das in Berührung mit Ammoniak fest wird.

Kali greift es in der Kälte kaum an; eine alkoholische Lösung von Kali zersetzt es in der Wärme und bildet Ammoniak und doppelt Schwefelmethyl; im Rückstand findet man Cyankalium und kohlensaures Kali.

Wässriges Ammoniak wirkt ziemlich rasch auf es ein es bildet sich eine braune ulminartige und eine weifse krystallisirte Substanz, letztere in geringer Menge. Mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium erwärmt zersetzt sich das Schwefelcyanmethyl, es entsteht doppelt Schwefelmethyl und Schwefelcyankalium, das durch Eisenchlorid leicht zu erkennen ist.

Ziemlich concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme, beim Abkühlen scheidet es sich wieder vollständig aus.

Die Analyse dieser Verbindung bietet einige Schwierigkeiten dar; wendet man keine Bleiglätte an, so erhält man einen Ueberschufs an Kohlenstoff, der selbst 8 bis 9 pC. betragen kann; eine Schichte von 7 bis 8 Centimeter ist durchaus unzu-

reichend; der Kohlenstoff vermindert sich, aber man erhält immer noch einen beträchtlichen Ueberschufs. Um genaue Resultate zu erhalten, mufs man 18—20 Centimeter Kupferspähne und wenigstens 20—25 Centimeter Bleiglätte anwenden. Indem man nun langsam verbrennt, erhält man Zahlen, die mit den theoretischen zusammenfallen.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,649 Grm. Substanz gaben 0,247 Grm. Wasser und 0,788 Grm. Kohlensäure.

II. 0,719 Grm. Substanz gaben 0,269 Grm. Wasser und 0,874 Grm. Kohlensäure.

III. 0,428 Grm. Substanz gaben 67,5 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 10° C. und 0,764 M. Barometerstand.

IV. 0,645 Grm. Substanz von einer andern Darstellung gaben 0,244 Grm. Wasser und 0,778 Grm. Kohlensäure.

V. 0,481 Grm. derselben Substanz gaben 79 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 16° C. und 0,764 M. Barometerstand.

VI. 0,614 Grm. derselben Substanz gaben 1,957 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	Aeq.	Berechnet		Gefunden			
				I.u.III.	II.	IV.u.V.	VI.
Kohlenstoff	4	300,0	32,87	33,17	33,20	32,98	»
Wasserstoff	3	37,5	4,11	4,22	4,14	4,21	»
Stickstoff	1	177,0	19,18	19,04	»	19,24	»
Schwefel	2	400,0	43,84	»	»	»	43,97
		914,5	100,00.				

Ich habe diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte controllirt.

Temperatur der Luft	14°
Temperatur des Dampfes	214°
Ueberschufs des Gewichts des Ballons	0,130 Grm.
Inhalt des Ballons	201 CC.

Barometer	0,755 M.
Zurückbleibende Luft	0.

Das hieraus berechnete specifische Gewicht ist 2,570.

Bei einem andern Versuche fand ich dasselbe = 2,549.

Nimmt man an, dafs die Formel 4 Volum Dampf giebt, so berechnet sich dasselbe zu 2,537, welche Zahl mit dem Versuch hinlänglich übereinstimmt.

Doppelt Schwefeläthyl.

P. Morin hat schon gezeigt, dafs Aethyl C_4 H_5 sich mit 2 Atomen Schwefel vereinigt und doppelt Schwefeläthyl C_4 H_5 S_2 bildet. Ich habe 2 Analysen gemacht, welche mit denen von Morin übereinstimmende Resultate gaben. Aufserdem habe ich die Dampfdichte bestimmt und dabei erhalten:

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	212° C.
Ueberschufs des Gewichts des Ballons	0,435 Grm.
Inhalt des Ballons	224 CC.
Barometer	0,762 M.
Rückbleibende Luft	0.
Die hieraus abgeleitete Dampfdichte ist	4,270.
Die Rechnung giebt	4,240,

wenn die Formel 2 Volum Dampf giebt.

Wenn man eine Mischung von schwefelweinsaurem Kalk und dreifach Schwefelkalium destillirt, so erhält man viel doppelt Schwefeläthyl; gegen das Ende der Rectification des rohen Products geht eine gelbliche, schwer flüchtige Flüssigkeit über, die bei der Analyse Zahlen gab, die sich der Zusammensetzung des dreifach Schwefeläthyls nähern. Chlor greift beide Verbindungen, namentlich im directen Sonnenlicht, heftig an.

Salpetersäure von mittlerer Concentration wirkt ebenfalls heftig ein; ein Theil des Schwefels geht in Schwefelsäure über

und es bildet sich aufserdem eine gepaarte Säure, die mit Kali und Baryt lösliche und krystallisirbare Salze bildet.

Schwefelcyanäthyl.

Wenn man eine Mischung gleicher Theile von schwefelweinsaurem Kalk und Schwefelcyankalium, beide in concentrirten Lösungen angewandt, destillirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die durch Waschen mit Wasser, Digestion mit Chlorcalcium und vorsichtige Destillation gereinigt, sich als farblose, durchsichtige Flüssigkeit darstellt, deren Geruch dem des Schwefelcyanäthyls ähnlich ist. Ihr specifisches Gewicht ist 1,020 bei 16°. Sie siedet bei 146° C. Sie ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether lösen sie in allen Verhältnissen. Das Schwefelcyanäthyl verhält sich gegen Reagentien wie Schwefelcyanmethyl.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,598 Grm. Substanz gaben 0,316 Grm. Wasser und 0,912 Grm. Kohlensäure.

II. 0,738 Grm. Substanz gaben 0,385 Grm. Wasser und 1,122 Grm. Kohlensäure.

III. 0,453 Grm. Substanz gaben 62 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 14° C. und 0,7615 M. Barometerstand.

Diese Resultate geben in Procenten :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	6	450,0	41,38	41,58	41,45	»
Wasserstoff	5	62,5	5,74	5,86	5,79	»
Stickstoff	1	177,0	16,09	»	»	16,17
Schwefel	2	400,0	36,79	»	»	»
		1089,5	100,00.			

Bei der Bestimmung der Dampfdichte erhielt ich folgende Zahlen :

Temperatur der Luft	15° C.
Temperatur des Dampfes	225°
Ueberschufs des Gewichts des Ballons	0,178 Grm.
Inhalt des Ballons	186 CC.
Barometer	0,765 M.
Rückbleibende Luft	0.

Das hieraus abgeleitete specifische Gewicht des Dampfes ist 3,018.
Die Rechnung giebt 3,032,
wennn man annimmt, dafs die Formel 4 Volum Dampf giebt.

Chlor und Brom wirken heftig auf diese schwefelhaltigen Verbindungen des Methyls und Aethyls ein. Durch Brom erhält man vollkommen gut krystallisirende Verbindungen, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die Existenz eines doppelt und dreifach Schwefel-Methyls und Aethyls ist der Theorie des Methylens und ölbildenden Gases nicht günstig; es ist in der That schwer, die rationelle Zusammensetzung jener Körper nach dieser Theorie darzustellen; viel leichteren Aufschlufs giebt uns hierbei die Aethyl- und Methyltheorie, welche in den ätherartigen Verbindungen die Existenz von den Alkalimetallen ähnlichen Radikalen annimmt. Die neuen Verbindungen, welche ich eben beschrieben habe, nehmen alsdann neben den Schwefelverbindungen von Kalium, Natrium und Wasserstoff ihre Stelle ein. Wie dem aber auch sey, ich begnüge mich damit, die vorhergehenden Thatsachen festgestellt zu haben, ohne irgend eine Theorie vertheidigen zu wollen. Das beste ist, wenn mehrere beinahe gleich wahrscheinliche Theorien über die Constitution einer Klasse von Verbindungen vorgeschlagen sind, die Analogien anzugeben, die Lücken auszufüllen, welche in einer durch die Theorie aufgefundenen Reihe von Körpern existiren und besonders der Wissenschaft festgestellte Thatsachen zu liefern, aus denen sie später Vortheil ziehen kann; aber es würde voreilig seyn, sie jetzt

schon als Beweisgründe der Molekularconstitution der Körper zu gebrauchen.

Ueber die Bildung des Chlorals aus Stärke und ein neues Zersetzungsproduct desselben;

von Dr. *A. Städeler*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Versuche über die Lösung der Frage, welche Verwandlungen organische Körper durch Chlor im Ausscheidungszustande erleiden, haben ursprünglich den Grund zu der vorliegenden Arbeit gelegt. Diese Versuche führten zunächst auf die Beobachtung einer bisher unbekannten Entstehungsweise des Chlorals, mit der ich mich zunächst beschäftigte und bei deren näherem Studium ich die Bildung eines neuen, krystallisirten Zersetzungsproducts des Chlorals entdeckte, für welches ich den Namen Chloralid vorschlagen will. Nach Abhandlung dieser Gegenstände in dem Folgenden werde ich noch einige Beobachtungen über mehrere, wie es scheint, ganz merkwürdige, ölförmige Körper mittheilen, die bei jener Bildungsweise des Chorals neben diesem erhalten werden.

1. *Darstellung des Chorals aus Stärke.*

Unterwirft man ein Gemische von Stärke, Braunstein und Salzsäure der Destillation, so erhält man als constante Producte Ameisensäure, Kohlensäure, Chloral und einen schweren, ölförmigen Körper, jedoch in sehr veränderlichen Verhältnissen, je nach der relativen Quantität der angewandten Materialien. Rohr- und Traubenzucker verhalten sich eben so. Durch

vielfältige Versuche habe ich mich überzeugt, dafs durch das folgende Verfahren die Ausbeute an Chloral am gröfsten wird.

1 Theil Stärke wird mit 7 Theilen roher, schwach rauchender Salzsäure, welche möglichst frei von schwefliger Säure und mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, gelinde erwärmt, bis die anfangs kleisterartige Masse flüssig geworden; nach dem Erkalten werden 3 Th. Braunstein und etwas Kochsalz hinzugefügt, letzteres um die, in der Salzsäure enthaltene Schwefelsäure zu binden. Die Destillation wird darauf aus einem geräumigen Kolben unternommen und zwar in der Weise, dafs man den Siedepunkt möglichst schnell zu erreichen sucht; ist dieser jedoch erreicht, so entfernt man augenblicklich alles Feuer, das Gemisch bläht sich, ähnlich wie bei der Bereitung der Ameisensäure aus Stärke, Braunstein und Schwefelsäure, unter heftiger Kohlensäureentwicklung stark auf und siedet auch ohne Zuführung von Wärme noch eine Zeit lang fort. Nachdem diese erste heftige Reaction beendet ist, erhält man das Gemisch in fortwährendem Sieden, fängt das Destillat auf, so lange noch durch eine ziemlich concentrirte Kalilösung eine Trübung entsteht, setzt dann von Zeit zu Zeit Salzsäure in kleinen Portionen hinzu und beendigt die Destillation, wenn sich weder durch den Geruch, noch durch Kali in dem Destillate die Gegenwart von Chloral nachweisen läfst.

Anfangs führt dieses ölartige, fast farblose Tropfen mit über, sie sind schwerer wie Wasser und besitzen einen, dem Formylsuperchlorid ähnlichen Geruch. Man trennt sie von der übrigen Flüssigkeit und sättigt diese, theils zur Erhöhung des Siedepunktes, theils um das Wasser möglichst zurückzuhalten, zur Hälfte mit Kochsalz. Es wird von Neuem eine Destillation vorgenommen, das im Anfange sich ausscheidende schwefelgelbe, äufserst scharf riechende Oel von dem Destillate getrennt und mit letzterem noch einige Mal auf gleiche Weise verfahren, um die Chlorallösung zu einer hinreichenden Concentration zu bringen.

Grofse Sorgfalt ist auf die Entfernung dieses ölartigen Körpers zu verwenden, indem durch seine Gegenwart die weitere Reinigung des Chlorals erschwert und die Ausbeute verringert wird. Schneller als durch blofse fractionirte Destillation gelangt man zum Ziele, wenn die Destillate vor jeder Rectification mit Kreide übersättigt werden, indem diese, während des Siedens, auf den ölartigen Körper zersetzend einwirkt, das Chloral dagegen unverändert läfst.

Die concentrirte Lösung ist immer noch durch beigemischtes Oel gelblich gefärbt und besitzt die Eigenschaft, durch Zusatz einiger Tropfen Wasser getrübt zu werden, diese Trübung verschwindet jedoch durch mehr Wasser und ebenfalls beim Erwärmen.

Man übersättigt sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt endlich aus einem Oelbade bei 120° C. Hierbei geht Chloralhydrat über, es ist farblos und erstarrt bald zu einer weifsen durchscheinenden Krystallmasse. Auch das Leitungsrohr wird mit diesen Krystallen angefüllt und es mufs defshalb fortwährend durch vorsichtiges Erwärmen der Abflufs befördert werden. Verlangsamt sich die Destillation, so steigert man allmählich die Temperatur; das jetzt übergehende Chloralhydrat wird durch einen fremden Körper gelblich oder bräunlich gefärbt, welcher bei etwa 150—160° gleichzeitig mit Wasser in ölartigen Tropfen übergeht.

Dieses Oel hat im Geruche Aehnlichkeit mit dem schon erwähnten schwefelgelben, welches bei den wiederholten Rectificationen der Destillate erhalten wurde, es ist von diesem jedoch in seinem übrigen Verhalten verschieden und darf also nicht damit vermischt werden.

Das auf diese Weise erhaltene unreine Chloralhydrat wird mit dem 3 — 4 fachen Volumen Schwefelsäure vermischt und gelinde erwärmt, wodurch das Chloral in einer wasserklaren Schicht über der Schwefelsäure sich abscheidet, während letztere

sich schwärzt, indem der ölige Körper unter Salzsäureentwicklung zerstört wird.

War viel von diesem Körper zugegen, so tritt gleichzeitig Erhitzung ein, während bei geringerer Menge die Temperatur der Mischung nur wenig verändert wird.

Das abgeschiedene Chloral enthält aufser Chlorwasserstoff keine wesentliche Beimengung. Zur Entfernung desselben wurde es von der Schwefelsäure abgehoben, einige Zeit für sich bis zum Kochen erhitzt und, nachdem es noch einmal über eine geringe Quantität Schwefelsäure destillirt war, einer Rectification über fein zertheilten, vollkommen wasserfreien Aetzkalk unterworfen.

Dieses gereinigte Chloral besafs alle Eigenschaften und, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung des aus Alkohol dargestellten Chlorals.

Directe Versuche, um die Ausbeute an Chloral zu bestimmen, habe ich nicht angestellt, nur das kann ich erwähnen, dafs das Destillat von Stärke, Braunstein und Salzsäure bei richtig geleiteter Destillation, schon nach der ersten Rectification auf Zusatz von Kali Formylsuperchlorid in Tropfen aussondert, welches allein aus Chloral und nicht aus einem der ölartigen Körper gebildet wird.

2. *Chloralid.*

Vermischt man Chloralhydrat mit Schwefelsäure, so wird es in einer nicht ganz unbedeutenden Quantität gelöst, und stellt man diese Lösung an einen erwärmten Ort, so bemerkt man bald die Entwicklung von Chlorwasserstoff, und nach einiger Zeit bedeckt sich die Schwefelsäure mit einem weifsen Körper von krystallinischem Ansehen.

Läfst man das Gemisch noch länger stehen, so schreitet die Salzsäureentwicklung immer mehr fort, und läfst diese zuletzt

nach, so zeigen sich in der Schwefelsäure eine Menge sehr zarter, glänzender, nadelförmiger Krystalle ausgesondert.

Je weiter man erwärmt, desto schneller geht diese Krystallbildung vor sich, und der geeignetste Weg zur Bereitung dieses Körpers ist folgender :

Man vermischt Chloralhydrat in einer Retorte mit dem vier- bis sechsfachen Volumen reiner Schwefelsäure und schüttelt beides bei gelinder Erwärmung einige Mal recht innig zusammen, bringt die Retorte dann in ein Oelbad und destillirt bei einer Temperatur von 120 — 130° C. so lange, als noch Chloral übertropft. Dieses verwandelt man durch Zusatz von wenig Wasser wiederum in Hydrat, bringt es, nachdem der Inhalt der Retorte erkaltet ist, zur Schwefelsäure zurück, schüttelt es innig mit ihr zusammen, destillirt bei der angegebenen Temperatur von Neuem das Chloral ab und verfährt so oft auf gleiche Weise, bis endlich alles in den krystallinischen Körper verwandelt ist.

Bei dieser Operation bleibt die Schwefelsäure ungefärbt, es findet eine fortwährende Gasentwickelung Statt und leitet man diese Gase durch Barytwasser, so entsteht neben Chlorbarium ein weifser Niederschlag, bestehend aus schwefligsaurem Baryt, welchem nur wenig kohlensaurer beigemengt ist.

Destillirt bei einer Temperatur von 120 — 130° nichts mehr über und ist die Gasentwickelung fast beendigt, so zeigt sich über der Schwefelsäure eine wasserklare Schicht, ähnlich dem Chloral, welches man aus dem Hydrat abgeschieden hat; diese Schicht jedoch geht, wenn der Inhalt der Retorte auf einige Grade über 100° C. erkaltet ist, in eine schneeweifse krystallinische Kruste über, und meist auch zeigen sich die Wandungen der Retorte, in dem Raume zunächst über der Schwefelsäure, mit schönen Krystallisationen bekleidet.

Man stellt den Destillationsapparat einige Zeit an einen kühlen Ort, schüttet dann den Inhalt auf einen mit Asbest ver-

stopften Trichter und läfst auf diesem, nachdem die Schwefelsäure abgeflossen ist, die erhaltenen Krusten einige Zeit mit der Luft in Berührung, wobei die noch anhängende Schwefelsäure bald so viel Feuchtigkeit aufnimmt, dafs man, ohne Erhitzung befürchten zu müssen, sie mit Wasser auswaschen kann.

Zeigt das ablaufende Wasser keine Reaction auf Lackmus mehr, so prefst man die Krystalle zwischen Fliefspapier, legt sie auf ein Filter und überschüttet sie mit Aether, von welchem sie leicht aufgenommen werden. Der ätherischen Lösung fügt man $\frac{1}{3}$ ihres Volumens von starkem Alkohol bei und läfst freiwillig verdunsten, wobei bald eine krystallinische Ausscheidung Statt findet.

Dieser Körper jedoch ist neben den schon erwähnten Gasen nicht das einzige Zersetzungsproduct des Chlorals durch Schwefelsäure, gleichzeitig wird ein anderer flüssiger Körper gebildet, welcher den Krystallen hartnäckig anhängt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann dieser davon getrennt werden, und man befreit defshalb die aus dem Gemisch von Aether und Alkohol angeschossenen Krystalle von der Mutterlauge, sobald diese den ätherischen Geruch verloren hat, löst sie wiederum in Aether, bei Zusatz von etwas Alkohol und behandelt sie noch einige Mal auf gleiche Weise, bis sie endlich vollkommen hart und regelmäfsig gebildet erscheinen und ihr Schmelzpunkt zwischen 112 — 114° C. fällt.

Durch weiteres Verdunsten der gesammelten Mutterlaugen erhält man noch mehr von diesem Körper; er läfst sich ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen, doch ist dazu ein öfteres Auflösen erforderlich.

Ich habe diesen krystallinischen Körper Chloralid genannt, nicht um mit diesem Namen charakteristische Eigenschaften desselben zu bezeichnen, sondern vielmehr um ihm einen, dem Chloral ähnlichen Namen zu geben, mit welchem er so nahe Verwandtschaft zeigt.

Zur Bildung des Chloralids scheint ein nicht wasserfreies Chloral erforderlich zu seyn; bei der Rectification des, von Schwefelsäure abgehobenen Chlorals über wenig Schwefelsäure bemerkte ich wenigstens die Bildung desselben nicht, und schüttete ich das abdestillirte Chloral, ohne es in Hydrat zu verwandeln, zur Schwefelsäure zurück, in welcher bereits die Bildung dieses Körpers begonnen hatte, so konnte es durch Destillation in fast gleicher Menge wieder erhalten werden. Directe Versuche jedoch habe ich hierüber nicht angestellt und die Beantwortung dieser Frage mufs also einem ferneren Versuche vorbehalten bleiben.

Das Chloralid ist unlöslich in Wasser, so wie in Schwefelsäure, und wird von letzterer nicht weiter verändert. Es löst sich nur wenig in kaltem Alkohol, leicht jedoch in siedendem, sowie in Aether. Aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung wird es beim Erkalten in sehr zarten, blendendweifsen, mikroscopischen Krystallen abgesetzt, aus dem Gemisch von Aether und Alkohol schiefst es in sternförmig gruppirten, etwa drei Linien langen und bis eine Linie im Durchmesser haltenden, rechtwinklichen Prismen mit einfach schiefer Endfläche und meist mit Abstumpfung der schiefen Endkanten an. Sie gehören zum klinorhombischen Systeme, sind wasserhell, glasglänzend und zeigen einen ausgezeichneten Blätterdurchgang parallel den prismatischen Flächen.

Das Chloralid schmilzt (in einem Glasfaden in ein Schwefelsäurebad gebracht) bei + 112 — 114° C. und erstarrt erst wieder, nachdem es zu 105 — 106° abgekühlt worden. Der Siedepunkt liegt bei 200°.

Geschmolzen bildet es eine ölige Flüssigkeit, welche sich an den Wänden des Kölbchens in die Höhe zieht und dort zu sehr zarten, blumenartigen Verzweigungen erstarrt.

Es hat einen nur schwachen Geruch, erhitzt man es aber, so wird er durchdringend, reizend, dem Chloral nicht unähnlich.

Wegen der Unlöslichkeit in Wasser ist es fast geschmacklos, die alkoholische oder ätherische Lösung jedoch schmeckt scharf und ätzend.

Es brennt mit stark leuchtender Flamme, deren unterer Saum grün gefärbt erscheint.

In der kalten alkoholischen Lösung ist durch salpetersaures Silberoxyd kein Chlor nachzuweisen, aber beim Erhitzen entsteht eine geringe weifse Trübung. Bringt man zu der kalten Lösung, nachdem sie mit wenig salpetersaurem Silberoxyd versetzt ist, einen Tropfen Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag von Chlorsilber, der sich leicht in überschüssigem Ammoniak löst.

Mit einer wässerigen Lösung von Kali übergossen und erwärmt, zerfällt das Chloralid, gleich dem Chloral, in Formylsuperchlorid und ameisensaures Kali; behandelt man die alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird einzig ameisensaures Kali und Chlorkalium gebildet.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate :

I. 0,5396 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3704 Grm. Kohlensäure und 0,0385 Grm. Wasser = 18,74 pC. Kohlenstoff und 0,79 Wasserstoff.

II. 0,4457 Grm. gaben 0,3028 Grm. Kohlensäure und 0,030 Grm. Wasser = 18,55 pC. Kohlenstoff und 0,75 Wasserstoff.

III. 0,3035 Grm. gaben 0,2143 Grm. Kohlensäure und 0,0241 Grm. Wasser = 19,28 pC. Kohlenstoff und 0,88 Wasserstoff.

I. 0,218 Grm. gaben, mit Aetzkalk verbrannt, bei nachherigem Auflösen in Salpetersäure und Fällen durch salpetersaures Silberoxyd 0,586 Chlorsilber = 66,46 pC. Chlor.

II. 0,2953 Grm. auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,7875 Grm. Chlorsilber = 65,93 pC. Chlor.

Hieraus berechnet sich die Formel : $C^5 H Cl^3 O^3$, wie die folgende Vergleichung zeigt :

	I.	II.	III.	Berechnet nach $C^5 H Cl^3 O^3$
C	18,74	18,55	19,28	18,61
H	0,79	0,75	0,88	0,62
Cl	66,46	65,93	„	65,90
O	14,01	14,77	„	14,87
	100,00	100,00		100,00.

Bei I. und II. war zur Darstellung von Chloralid das Chloral aus Alkohol, bei III. aus Stärke bereitet. Die Differenz, welche die letzte Analyse zeigt, ist von einer Verunreinigung herzuleiten, indem das dazu verwendete Chloralid nur einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt war.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung vom Chloral + 1 At. Kohlenoxyd. Nimmt man die Elemente im Chloral nach der Formel : $C^2 H Cl + (C Cl^2 + \ddot{C})$ zusammengepaart an, so würde die Zusammensetzung des Chloralids durch die Formel : $C^2 H Cl + (C Cl^2 + \ddot{\text{Є}})$ ausgedrückt werden können; es wäre demnach ein Chloral, in welchem die, an das Kohlensuperchlorid gebundene Kohlensäure durch Oxalsäure vertreten ist. Da aber derartige Verbindungen bis jetzt nicht angetroffen wurden, sondern nur proportional zusammengesetzte Sauerstoff- und Chlorverbindungen mit einander Verbindungen einzugehen scheinen, so möchte diese Betrachtungsweise nicht zulässig seyn und die rationelle Formel : $2\ C^2 H Cl^3 + 3\ \ddot{\text{Є}}$ den Vorzug verdienen. Es wäre demnach eine Verbindung von 2 At. Formylsuperchlorid mit 3 At. Oxaloxyd, dem hypothetischen Oxyd, welches man im Oxamid als mit Amid verbunden annehmen kann. Das Chloral dagegen $C^4 H Cl^3 O^2$ kann als eine Verbindung von 1 Aeq. Oxaloxyd mit 1 Aeq. Formylsuperchlorid betrachtet werden $= C^2 H Cl^3 + \ddot{\text{Є}}$, wodurch sich also in der Zusammensetzung beider Körper ungezwungen eine ein-

fache Relation herausstellt. Die rationelle Benennung für das Chloral würde demnach Oxaloxyd-Formylsuperchlorid, die für das Chloralid Sesquioxaloxyd-Formylsuperchlorid seyn.

Das Atomgewicht des Chloralids wäre also doppelt so grofs, wie es die empirische Formel : C^5 H Ɛl^3 O^3 giebt; auch ist diese Verdoppelung erforderlich, um die Zersetzung dieses Körpers durch Kali zu erklären; 1 At. Chloralid nämlich (C^{10} H^2 Ɛl^6 O^6) nimmt 3 At. Wasser auf und schliefst dann die Elemente von 3 At. Ameisensäure und 2 At. Formylsuperchlorid ein. Kali in wässeriger Lösung verbindet sich nur mit der Ameisensäure, wodurch das Formylsuperchlorid ausgeschieden wird; die alkoholische Kalilösung aber zersetzt auch das gebildete Formylsuperchlorid und so entstehen ameisensaures Kali und Chlorkalium.

Wie aber die Bildung des Chloralids aus Chloral vor sich geht, ist nicht eher mit Sicherheit zu erklären, als bis man das, bei der Behandlung des Chlorals mit Schwefelsäure gleichzeitig auftretende zweite, nicht gasförmige Product kennt. Dieses zu isoliren, ist mir bis jetzt nicht geglückt, da es in so geringer Menge entsteht, dafs ich es eigentlich nur als Verunreinigung der Krystalle des Chloralids wahrnahm, und nur einmal fand ich diesen Körper in der Mutterlauge so weit von Krystallen befreit, dafs ich ihn als öliges Liquidum erkennen konnte.

Die Beimischung dieses Körpers ertheilt dem Chloralid einen weit niedrigeren Schmelzpunkt, es zerfliefst in diesem Falle schon in heifsem Wasser und beim Erkalten erstarrt es zu einer weniger krystallinischen oder selbst amorphen Masse.

Der Kohlenstoffgehalt und höchst wahrscheinlich auch der Wasserstoffgehalt dieses Körpers mufs gröfser seyn wie im Chloralid, welches ich aus einigen Analysen schliefse, die ich mit letzterem, nachdem es nur einige Mal aus siedendem Alkohol krystallisirt war, anstellte. Zwei Analysen gaben übereinstimmend 20 pC. Kohlenstoff und 0,9 pC. Wasserstoff, also $1^1/_2$ pC.

Kohlenstoff und $^{3}/_{10}$ pC. Wasserstoff mehr, wie nach der aufgestellten Formel erhalten werden durfte.

Bei der Annahme jedoch, dafs dieser nicht näher gekannte Körper bei der Chloralidbildung nicht als ein wesentliches, sondern als ein davon unabhängiges Zersetzungsproduct betrachtet werden mufs, wofür der Umstand spricht, dafs dieser Körper immer nur in geringer Menge neben Chloralid entsteht, würde der ganze Bildungsvorgang einfach auf diese Weise zu erklären seyn, dafs aus 4 At. Chloral bei Aufnahme von 4 At. Wasser 1 At. Chloralid ($C^{10} H^{2} Cl^{6} O^{6}$) nebst 6 At. Chlorwasserstoff und 6 At. Kohlenoxyd entstehen, und indem sich ein Theil des letzteren auf Kosten von Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt, entsteht gleichzeitig schweflige Säure; es müfste demnach ein Gasgemenge von Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefliger Säure entweichen. Die Nachweisung des Kohlenoxyds unter diesen Gasen würde die angeführte Ansicht sehr wahrscheinlich machen; leider aber habe ich bei meinen Versuchen nicht Rücksicht hierauf genommen.

Da nun Chloral in geringer Menge so schwierig rein darzustellen ist, das Chloralid dagegen sich aus sehr unreinem Chloralhydrat und selbst aus der concentrirten Lösung desselben mit Leichtigkeit vollkommen rein erhalten läfst und nach der Darstellung keine weitere Veränderung durch Einflüsse der Atmosphäre erleidet, also leicht der Elementaranalyse unterworfen werden kann, so halte ich die Darstellung des Chloralids zur Nachweisung von Chloral, wo es in geringer Menge auftritt, für sehr zweckmäfsig.

Zu dem Ende vermischt man eine, durch Destillation über Chlorcalcium bereits concentrirte Flüssigkeit, in welcher Chloral vermuthet wird, mit dem mehrfachen Volumen Schwefelsäure und erhitzt einige Zeit auf 120 — 130° C. Nach dem Erkalten mischt man das fünf- bis sechsfache Volumen Wasser hinzu, wodurch kohlige Theile nebst Chloralid, wenn dieses vorhanden,

sich als Bodensatz von der Flüssigkeit trennen. Letztere wird abgegossen, der Bodensatz gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet und mit Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung läfst nach dem Verdunsten ein sehr unreines Chloralid zurück. Man erhitzt es einige Zeit mit Schwefelsäure und reinigt die nach dem Erkalten abgehobene Krystallkruste auf die bereits angegebene Art.

Sollte es nicht gelingen, das Chloralid auf diese Weise vollkommen weifs zu erhalten, so unterwirft man es für sich der Destillation aus einem Oelbade, am zweckmäfsigsten in einem zweischenklich gebogenen Glasrohre; das Chloralid condensirt sich dabei im längeren Schenkel und ist, nachdem es einige Mal umkrystallisirt worden, zur Elementaranalyse vorbereitet.

Als Anhang zu diesem Abschnitt will ich mir noch einige Bemerkungen über das sogenannte *unlösliche Chloral* erlauben. Bekanntlich fanden sowohl Liebig, der Entdecker desselben, als später auch Dumas für dasselbe eine andere Zusammensetzung, als das Chloral hat, während es nach einer späteren Analyse von Regnault dieselben Elemente in derselben Proportion enthalten soll. Ich habe diese Angabe von Regnault vollkommen bestätigt gefunden, und es ist nicht zu zweifeln dafs das unlösliche Chloral und das lösliche, zwei isomerische Körper sind. Zugleich aber glaube ich die Ursache der Abweichung in den unter sich übereinstimmenden Resultaten der Analysen von Liebig und Dumas von den anderen erklären zu können. Ohne Zweifel enthält nämlich das von den ersteren analysirte Chloral eine Beimengung von Chloralid, dessen Kohlenstoffgehalt höher, und dessen Chlorgehalt kleiner ist, als in dem Chloral, woraus sich also die von Liebig und Dumas erhaltenen Zahlendata ungezwungen erklären lassen. Diese Vermuthung ist um so wahrscheinlicher, da das von denselben dargestellte unlösliche Chloral in Berührung mit Schwefelsäure entstanden war, durch deren Einwirkung, wie gezeigt wurde, Chloralid

gebildet werden konnte. Die von mir angestellten Analysen vom unlöslichen Chloral gaben folgende Resultate :

I. 0,2965 Grm. mit Kupferoxyd *) verbrannt, gaben 0,1773 Grm. Kohlensäure und 0,024 Grm. Wasser = 16,33 pC. Kohlenstoff und 0,89 Wasserstoff.

II. 0,242 Grm. gaben 0,1467 Grm. Kohlensäure und 0,0215 Grm. Wasser = 16,55 pC. Kohlenstoff und 0,98 Wasserstoff.

0,244 Grm. mit Aetzkalk verbrannt, gaben 0,706 Grm. Chlorsilber = 71,54 pC. Chlor.

	I.	II.	Chloral $C^4 H Cl^3 O^2$
C	16,33	16,55	16,31
H	0,89	0,98	0,68
Cl	71,54	71,54	72,16
O	11,24	10,93	10,85
	100,00	100,00	100,00.

Das zu diesen Analysen verwendete unlösliche Chloral war durch Vermischen von Chloral mit wenig Wasser entstanden, zu I. war es zur Entfernung von anhängendem Chloralhydrat längere Zeit einer Temperatur von 100 — 120° C. ausgesetzt gewesen, zu II. wurde dieser Körper Tage lang mit Wasser in

*) Bei diesen sowie bei den übrigen Analysen wurde die Substanz, ohne mit dem Kupferoxyd vermischt zu werden, mittelst eines Schiffchens oder in gläserne Kölbchen eingeschlossen, in das Verbrennungsrohr gebracht. Die Verbrennung geschah anfangs auf Kosten des Kupferoxyds und zuletzt durch Sauerstoffgas. Von der Gewichtszunahme des Kaliapparates wurde kein Abzug für absorbirten Sauerstoff gemacht, indem wiederholte Versuche mich überzeugt hatten, dafs bei Anwendung von vollkommen trocknem und von Kohlensäure freiem Sauerstoff und einer Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht durchaus keine Sauerstoffabsorption Statt findet, selbst dann nicht, wenn die Grenzen des Durchleitens unnöthiger Weise erweitert werden.

Berührung gelassen, darauf bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

3. *Oelförmige Nebenproducte bei der Bildung des Chlorals aus Stärke.*

Wie schon bei der Darstellung des Chlorals aus Stärke und Zucker angeführt wurde, werden aufser diesem unter gewissen Umständen noch einige ölartige und ein harziger Körper gebildet, von denen es jedoch scheint, dafs sie sämmtlich auf einen dieser Körper, auf das bei den Rectificationen der wässerigen Chlorallösung erhaltene schwefelgelbe Oel zurückgeführt werden können.

Da es mir aber bis jetzt nicht gelang, dieses Verhältnifs hinreichend klar darzulegen, so halte ich mich nicht für befugt, diesen Körpern schon jetzt Namen zu ertheilen, und ich werde sie also zur leichteren Uebersicht folgendermafsen bezeichnen :

α. Oel. Der bei den Rectificationen der wässerigen Chlorallösung erhaltene, schwefelgelbe ölartige Körper.

β. Oel. Der nach der Destillation des Chloralhydrats über Chlorcalcium bei + 150 — 160° übergehende gelbe, und

γ. Oel, der, dem Formylsuperchlorid ähnlich riechende, fast farblose ölartige Körper.

Das *α* Oel tritt unter allen Umständen unter den Zersetzungsproducten der Stärke und des Zuckers durch Chlor im Ausscheidungszustande auf, es ist die hauptsächlichste Ursache des so äufserst scharfen Geruches der Destillate und wird bei dem oben erwähnten Verhältnisse von Stärke, Braunstein und Salzsäure in geringerer Menge wie das Chloral gebildet; es gelingt aber nicht, diese ganze Quantität isolirt zu bekommen, indem ein grofser Theil mit dem Chloral verbunden bleibt und nur durch Zerstörung von diesem zu trennen ist.

Eine reichere Ausbeute wird erhalten, wenn man die Menge der Stärke gegen die übrigen Substanzen verdoppelt und die

Chlorwasserstoffsäure mit etwa ihrem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt.

Hat dabei das Destillat den scharfen Geruch verloren, so setzt man, je nach Erfordernifs, Salzsäure oder Braunstein in kleinen Quantitäten hinzu, wodurch jedesmal ein Aufbrausen entsteht und dem Destillate wiederum der scharfe Geruch mitgetheilt wird. Ebenfalls hat man fortwährend für eine zweckmäfsige Verdünnung des Gemisches Sorge zu tragen, indem dieser Körper, wenn das Gemisch durch aufgelöstes Manganchlorür zu concentrirt und dadurch der Siedepunkt zu hoch gestiegen ist, eine Zersetzung erfährt, wodurch sich dem α Oel das β Oel beimischt, während sich auf dem Destillationsgemische irisirende Bläschen und später ausgeschiedene Harzmassen zeigen.

Das γ Oel wird bei diesem Verhältnifs nicht gebildet und ebenfalls fällt die Ausbeute an Chloral geringer aus.

Die ganze Menge des α Oels ist in dem Destillate gelöst, und um es daraus zu erhalten, unterwirft man dieses, nachdem Kochsalz darin gelöst wurde, so oft von Neuem der Destillation, als im Anfange derselben noch Oeltropfen ausgeschieden werden.

Das α Oel ist hauptsächlich dadurch charakterisirt, dafs es, bei Abwesenheit von Chloral, in kaltem Wasser weit löslicher ist, wie in warmem; eine kalt gesättigte Lösung wird beim Erwärmen sogleich trübe und bei etwa 50° C. scheidet sich der gröfste Theil desselben in Tropfen aus, während die Flüssigkeit sich wieder klärt.

Hierdurch ist ein sicheres Mittel gegeben, es von fremden Einmengungen zu trennen; man schüttelt es mit möglichst kaltem Wasser innig zusammen, trennt aus der geklärten Lösung das α Oel durch Erwärmen, behandelt den Rückstand mit derselben Flüssigkeit so oft auf gleiche Weise, als sich dieser Körper durch Erwärmen noch abscheidet und wäscht ihn endlich mit heifsem Wasser, bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird.

Durch diese Reinigung ist ein bedeutender Verlust nicht zu vermeiden; mit noch grösseren Schwierigkeiten jedoch ist die Entwässerung verbunden.

Bei Gegenwart von Wasser bildet dieser Körper ein klares, schwefelgelbes, in Wasser niedersinkendes Oel und verwandelt seine Farbe nur langsam in eine goldgelbe. Ist jedoch alles sichtbare Wasser entzogen, so wird die Farbe dunkeler, es scheidet sich Chlorwasserstoff ab und die Zersetzung schreitet dann, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren, schnell fort.

Versucht man die Entwässerung durch hineingebrachtes Chlorcalcium zu bewerkstelligen, so wird dieser Körper augenblicklich braun, es werden harzähnliche Massen abgeschieden und das noch unzersetzte Oel reagirt stark sauer von freiem Chlorwasserstoff.

Eine gleiche, jedoch langsamere Zersetzung erleidet es in trockner Luft, sowie unter dem Recipienten der Luftpumpe, und der einzige Weg, es für die Analyse zu entwässern, besteht darin, dafs man es neben Kali nur so lange im luftleeren Raume läfst, bis seine Farbe sich zu verdunkeln anfängt, es dann in Kölbchen füllt und diese zuschmilzt.

Aber die Entwässerung geschieht auf diese Weise sicher nicht vollständig, indem die Bräunung sich schon nach wenigen Stunden zu zeigen anfängt, und dieser Umstand mufs also bei Berechnung der Zusammensetzung dieses Körpers berücksichtigt werden.

Das auf diese Weise gereinigte α Oel habe ich keiner Elementaranalyse unterwerfen können, indem erst zahlreiche mifsglückte Entwässerungsversuche mich den einzigen, hier einzuschlagenden Weg kennen lehrten, und bei diesen Versuchen wurde leider fast der ganze Vorrath, welchen ich besafs, verbraucht. Um wenigstens annähernd die Zusammensetzung zu erfahren, wurde die folgende Analyse mit einem α Oele, so wie

es bei den Destillationen erhalten war, angestellt; es war über Schwefelsäure bis zur Bräunung getrocknet und zeigte eine deutliche saure Reaction.

0,2742 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3695 Grm. Kohlensäure und 0,0763 Grm. Wasser = 36,79 pC. Kohlenstoff und 3,09 Wasserstoff.

0,1768 Grm. mit kaustischem Kalk verbrannt, gaben 0,3403 Grm. Chlorsilber = 47,59 pC. Chlor.

Diese Resultate stimmen bis auf den Kohlenstoff, welcher um 0,6 pC. höher ausfällt, mit der Formel : C^{18} H^{9} Gl^{4} O^{5}, und obgleich diese Formel nicht die richtige seyn wird, so zeigt sie doch unzweideutig, dafs Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor in dem Verhältnifs zugegen sind, in welchem sie Wasser und Salzsäure bilden, und betrachtet man einen Theil des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Chlors als Wasser und Salzsäure, welche nicht zur Mischung des Körpers gehören, wozu man nach dem bereits Angeführten berechtigt ist, so würde in demselben Verhältnifs der Kohlenstoff sich erhöhen. Dann aber zeigt sich ein interessantes Verhältnifs zwischen diesem Körper und dem sogenannten künstlichen Ameisenöl, dessen Bildung zuerst Döbereiner*) bei Darstellung der Ameisensäure aus Stärke, Braunstein und Schwefelsäure beobachtete und welches später von Stenhouse**) und nach ihm von Fownes***) analysirt wurde.

Stenhouse stellte die Formel : C^{5} H^{2} O^{2} für diesen Körper auf, Fownes jedoch, welcher ihn Furfurol nannte, glaubte, dafs die Formel verdreifacht werden müsse, indem er einige sehr interessante Körper, das Furfurolamid und Furfurin daraus darstellte, welche sich nicht anders als aus der Formel : C^{15} H^{6} O^{6} ableiten lassen.

---

*) Annal. der Pharm. Bd. III S. 141.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXV, S. 301—304.

***) Ebendaselbst Bd. LIV, S. 52—66.

Schon in der Bildung des Furfurols und des α Oeles zeigt sich einiger Zusammenhang. Beide entstehen, wenn man auf Stärke einen Körper einwirken läfst, welcher grofse Verwandtschaft zum Wasserstoff hat, beide werden nur in geringer Menge neben Ameisensäure und Kohlensäure gebildet und auch ihre Eigenschaften zeigen in mancher Hinsicht Uebereinstimmung.

Das frisch rectificirte Furfurol ist fast farblos, in Berührung mit Wasser wird es nach und nach gelb, entzieht man ihm dieses jedoch, so wird es schon nach einigen Stunden bräunlich und zuletzt ganz schwarz. Durch Kali wird es wie das α Oel gelöst und aus den Lösungen beider scheiden Säuren ein braunes Harz ab.

Da nun auch das Furfurol Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs in sich schliefst, in welchem sie Wasser bilden so zweifle ich nicht an einer Verwandtschaft zwischen beiden Körpern.

Denkt man sich die Hälfte des Sauerstoffs im Furfurol durch Chlor vertreten, so entsteht ein Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel : C^{15} H^{6} Cl^{3} O^{3} ausgedrückt werden müfste und welcher demnach in 100 Theilen zusammengesetzt wäre, aus :

C	39,79
H	2,65
Cl	46,97
O	10,59
	100,00.

Diese berechnete Zusammensetzung weicht zwar bedeutend von der gefundenen ab; nimmt man aber an, dafs dem analysirten Körper etwa 2—3 pC. Wasser und 1 pC. Chlorwasserstoff beigemischt waren, so werden diese Abweichungen unbedeutender, so dafs sie die unvermeidlichen Fehler der Analyse nicht sehr übertreffen. Dafs aber während der Zersetzung eine

Verringerung des Kohlenstoffs, sowie eine Vergröfserung des Chlorgehalts Statt findet, beweisen zwei übereinstimmende Analysen, bei welchen das Oel, während dem Trocknen über Schwefelsäure, so weit zersetzt war, dafs sich der gebildete harzige Körper bereits in Klümpchen ausgeschieden hatte; es wurden dabei 26 pC. Kohlenstoff und 66 pC. Chlor erhalten.

In Betreff der übrigen Eigenschaften des α Oeles mufs ich noch Folgendes hinzufügen :

Durch Schwefelsäure zerfällt es, ähnlich wie bei Wasserentziehung durch Chlorcalcium, in Chlorwasserstoff und den harzigen Körper; doch wird ein Theil des letzteren durch die dabei eintretende Erhitzung noch weiter verändert, indem sich gleichzeitig Kohle ausscheidet. Kaustisches, sowie kohlensaures Kali bringen eine gleiche Zersetzung in ihm hervor; in diesem Falle jedoch werden die, früher als Chlorwasserstoff austretenden Aequivalente von Chlor und Wasserstoff durch das Kali entzogen, es wird Chlorkalium gebildet und die noch übrigen Elemente treten zu dem harzartigen Körper zusammen.

Selbst bei der Destillation der wässerigen Lösung dieses Oeles tritt eine ähnliche Zersetzung in geringerem Mafse ein, welches man aus der sauren Reaction des Destillates, sowie aus der Färbung der Destillationsflüssigkeit erkennt. Augenscheinlicher jedoch tritt sie hervor, wenn das Oel mit nur wenig Wasser der Destillation unterworfen wird, es geht scheinbar unverändertes Oel neben sehr sauer reagirendem Wasser über und als Rückstand erhält man ein dickflüssiges, braunes Liquidum, aus welchem, bei weiterem Erhitzen, das β Oel entsteht, während eine zähe Harzmasse zurückbleibt.

Durch dieses Verhalten ist ebenfalls die Bildung des harzigen Körpers im ursprünglichen Destillationsgemische zu erklären, welche bei dem zuletzt angegebenen Verhältnisse von Stärke, Braunstein und Salzsäure, wenn man nicht fortwährend für eine zweckmäfsige Verdünnung sorgt, eintritt. Er zeigt

anfangs eine sehr weiche Consistenz, war er jedoch längere Zeit mit der siedenden Flüssigkeit in Berührung, so wird er fester und sein Volumen vermindert sich, indem sich dem α Oel das β Oel beimischt. Dieser harzige Körper ist in Kali und ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure ohne Erhitzung löslich, aus ersterem läfst er sich durch Säuren, aus letzterem durch Wasser, scheinbar unzersetzt, abscheiden; von Alkohol und Aether wird er gelöst und beim Verdunsten der Lösungsmittel erhält man wieder dieselbe amorphe Harzmasse. Diese läfst sich nicht austrocknen, haftet sehr fest an allen Gegenständen, welche damit in Berührung gebracht werden und verbrennt mit leuchtender, schwach grün gesäumter Flamme, welche Erscheinung jedoch von einer geringen Beimischung des α- oder β-Oeles herrühren mag.

Das β Oel ist, wie aus dem Vorhergehenden einleuchtet, ein Zersetzungsproduct des α Oeles; es ist diesem, was Farbe und Geruch anbetrifft, sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch, indem seine Farbe bei Gegenwart von Chloral schneller dunkler wird, was beim α Oel nicht der Fall ist, hauptsächlich aber durch sein Verhalten zum Wasser; während das α Oel in kaltem Wasser löslicher war und sich durch Erwärmen abscheiden liefs, ist dieses leichter in heifsem Wasser löslich, die Lösung wird beim Abkühlen trübe und scheidet endlich einen Theil des Oeles in Tropfen aus. Es wurde in zu unbedeutender Menge erhalten, als dafs eine Elementaranalyse hätte angestellt werden können.

Das γ Oel ist farblos, schwerer wie Wasser und scheint darin nur sehr wenig löslich zu seyn. Im Geruche hat es grofse Aehnlichkeit mit dem Formylsuperchlorid, unterscheidet sich aber von diesem durch sein Verhalten zu Schwefelsäure, durch welche es augenblicklich in eine schwarze, kohlige Masse unter Salzsäureentwickelung verwandelt wird.

Es entsteht nur dann, wenn ein grofser Ueberschufs von

Chlor auf Stärke einwirkt, so z. B. im Anfange der Destillation des Gemisches, welches ich zur Bereitung des Chlorals anführte, dagegen erhält man es durchaus nicht, wenn eine gröfsere Menge von Stärke angewandt wird.

Auch dieser Körper wurde in so geringer Menge erhalten, dafs ich ihn nicht der Analyse unterwerfen konnte und es bleibt also einer ferneren Untersuchung vorbehalten, das gegenseitige Verhältnifs dieser ölartigen Körper, welche ich nur ihrem allgemeinsten Verhalten nach beschreiben konnte, in ein klareres Licht zu stellen.

Ueber die Existenz eines schwefelfreien Proteïns;

von *Th. Fleitmann.*

Die Existenz oder Nichtexistenz des Mulder'schen Proteïns, als eines schwefelfreien, aus Albumin und den verwandten Stoffen durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge zu erhaltenden, in Wasser und Weingeist unlöslichen Körpers ist in letzter Zeit bekanntlich Gegenstand einer Streitfrage geworden. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig habe ich in dem Laboratorium desselben von Neuem einige Versuche zur Erlangung der fraglichen Substanz angestellt.

Ich verfuhr zur Darstellung des Proteïns genau nach der von Hrn. Mulder neuerdings angegebenen Methode. Hühnereiweifs, zum Theil roh, zum Theil durch Filtriren und Fällen mit Weingeist gereinigt, wurde mit einem gleichen Volum einer Kalilauge von 2 pC. Gehalt über einem Wasserbade einer Digestion bei 60 — 90° ausgesetzt. Das angewandte Gefäfs, eine flache Schaale, gestattete der Atmosphäre vollkommenen

Zutritt. Die Mischung gestand anfangs zu einer steifen Gallerte, wurde aber beim Erwärmen flüssig. Einige Stunden lang nach dem Zusatz der Kalilauge zeigte die Flüssigkeit auf Zusatz von Bleisolution durch unbedeutende Schwärzung einen geringen Gehalt von gebildetem Schwefelkalium; während des ganzen übrigen Verlaufs der Einwirkung dagegen war durch bloſsen Zusatz von Bleisolution keine Schwefelreaction zu erkennen. Die Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre hielt also gleichen Schritt mit der Entziehung des Schwefels durch das Kali, oder letzteres diente bloſs als Auflösungsmittel und disponirte die Substanz zur Aufnahme von Sauerstoff, wodurch dann die weitere Entschwefelung durch das Kali verhindert wurde.

Nach einer vierzehntägigen Einwirkung wurde die Operation unterbrochen. Sowohl die kalische Lösung für sich, als auch der durch Essigsäure entstehende Niederschlag entwickelte nach dem Behandeln mit concentrirter Kalilauge beim Uebergieſsen mit Säure eine durch Bleipapier leicht nachweisbare, wenn auch nicht beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff; dagegen lieferte jener Niederschlag durch Essigsäure, nachdem er von der Mutterlauge durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt worden war, beim Schmelzen mit Salpeter und Kali eine sehr bedeutende Menge Schwefel in der Form von Schwefelsäure. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Weingeist, hinterlieſs die geprüfte Substanz beim Einäschern nur höchst geringe Spuren von anorganischem Rückstande. Eine quantitative Bestimmung gab 0,38 pC. Asche. Die Reaction derselben war alkalisch. Die Substanz trocknete an der Luft bald zu einer gelblich weiſsen, festen, leicht zerreiblichen Masse und war durchaus nicht hygroscopisch zu nennen. Im Wasserbade erhitzt, entlieſs sie etwas Essigsäure.

Ob die Substanz vielleicht eine essigsaure Verbindung sey, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht. Der Umstand, daſs dieselbe aus ihrer kalischen Lösung erst, nachdem stark saure

Reaction eingetreten, gefällt wird, liefse dieses wohl vermuthen.

Bei 100° getrocknet, war sie hornartig durchsichtig, leicht zu pulverisiren, sehr hart und spröde, und wurde beim Zerreiben staubig. Im gepulverten, trocknen Zustande besafs sie eine gelblichweifse Farbe, wurde von Wasser nicht benetzt, wohl aber von Weingeist, der eine geringe Spur davon auflöste. In Essigsäure, in concentrirter, sowie in ziemlich verdünnter, war die Substanz vollständig ohne allen Rückstand löslich; ebenso in Ammoniak. Eine Lösung in Essigsäure gab mit Chlorbarium nicht die geringste Trübung.

Bei einem zweiten Versuche verfuhr ich auf dieselbe Weise, wandte aber etwas stärkere Kalilauge an. Die Operation wurde acht Tage fortgesetzt, und da nach dieser Zeit in der Mischung nach dem Kochen einer Probe mit concentrirter Kalilauge noch ein erheblicher Schwefelgehalt der Bleisolution nachzuweisen war, Wismuthoxydhydrat zugesetzt. Nach einigen Tagen war der durch Bleireaction nachweisbare Schwefel bis auf eine höchst geringe, zweideutige Spur verschwunden. Die kalische Lösung wurde nun im Wasserbade zur Trockne eingedampft, wodurch eine bessere Abscheidung des zum Theil gelösten, zum Theil sehr fein suspendirten Schwefelwismuths bewirkt wird, in Wasser gelöst, filtrirt und durch Essigsäure gefällt. Der erhaltene käsige Niederschlag wurde behandelt wie der vorige; auch er lieferte nach dem Schmelzen mit Kali und Salpeter eine beträchtliche Menge schwefelsauren Baryts.

Zur Hebung aller Zweifel über den Schwefelgehalt der, auf solche Weise erhaltenen, in Wasser und Weingeist unlöslichen Substanz, wurden nun einige quantitative Bestimmungen gemacht. Die zur Analyse verwandte Substanz war von den beschriebenen zwei Darstellungen und von einer dritten, die ebenfalls genau nach Mulder's Vorschrift von Hrn. Dr. Bensch ausgeführt wurde.

Die Resultate sind nun folgende :

Erste Quantität. Nach der Angabe Mulder's ohne Wismuthoxyd bereitet.

Das Eiweifs hierzu war ungereinigt genommen worden.

I. 0,840 Grm. Substanz lieferten 0,087 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,8375 Grm. Substanz lieferten 0,087 Grm. schwefelsauren Baryt.

Entsprechend in 100 Theilen :

	I.	II.
Schwefel	1,42	1,43.

Zweite Quantität. Bei Anwendung von Wismuthoxydhydrat entschwefelt. Das Albumin hierzu war durch Filtriren nach Zusatz von Säure, Fällen mit Weingeist und Aussüfsen mit Wasser gereinigt worden.

Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

I. 0,357 Grm. Substanz gaben 0,708 Grm. Kohlensäure und 0,2290 Grm. Wasser.

II. 0,4025 Grm. Substanz gaben 0,794 Grm. Kohlensäure und 0,2645 Grm. Wasser.

Entsprechend : (Kohlenstoff 75, Wasserstoff 12,5).

	I.	II.
Kohlenstoff	54,11	53,80
Wasserstoff	7,13	7,30.

Die qualitative Stickstoffanalyse gab bei einer Bestimmung im Durchschnitt von mehreren, sehr gut stimmenden Zahlen ein Verhältnifs von Kohlensäure zu Stickstoff, wie 7,92 : 1; bei einer zweiten ein Verhältnifs von 7,77 : 1.

Dieses entspricht, den Kohlenstoffgehalt zu 54,11 pC. angenommen :

	I.	II.
Stickstoff	15,94	16,24.

Ferner :

I. 0,590 Grm. Substanz lieferte 0,0630 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,7265 Grm. Substanz lieferte 0,0710 Grm. schwefelsauren Baryt.

Entsprechend in 100 Theilen :

	I.	II.
Schwefel	1,47	1,35.

Dritte Quantität. Nach Mulder's Vorschrift von Hrn. Dr. Bensch bereitet.

1,615 Grm. Substanz lieferte 0,1730 Grm. schwefelsauren Baryt.

Entsprechend :

Schwefel 1,48 pC.

Dafs der Schwefelgehalt hier von keiner zufälligen Verunreinigung durch Schwefel, durch die ursprüngliche Substanz oder durch Schwefelsäure herrührt, zeigen die übereinstimmenden Resultate der Analyse zur Genüge. Gegen eine Verunreinigung durch freien beigemengten Schwefel, spricht die vollkommene Löslichkeit der Substanz in Essigsäure.

Sollte es eine Verunreinigung durch die ursprüngliche Substanz seyn, so müfste die erhaltene Substanz beinahe gänzlich aus unzersetztem Albumin bestehen, da nach den neuesten Bestimmungen solches nur 1,7 pC. Schwefel enthält.

Hiergegen spricht aber die höchst geringe Schwefelreaction mittelst Bleipapier, die ich nach dem Kochen mit concentrirter Kalilauge bekam, sowie die Löslichkeit in Essigsäure und das übrige Verhalten. Die Annahme, die Substanz sey eine Verbindung des Mulder'schen Proteïns mit Schwefelsäure, wie eine solche von Mulder als halbschwefelsaures Proteïn *) mit aller-

*) Mulder fand bei der Analyse des halbschwefelsauren Proteïns : Kohlenstoff 51,61 pC. (Kohlenstoff zu 76,43) Schwefelsäure 4,17 pC. und stellte darnach die Formel : 2 (N_5 C_{40} H_{31} O_{12}, HO) + SO_3 auf.

dings entsprechendem Schwefelsäuregehalt beschrieben wird, wird durch den gefundenen Kohlenstoffgehalt nicht zugelassen. Ich hätte in solchem Fälle den Resultaten Mulder's gemäfs Kohlenstoff = 51,5 pC. finden müssen.

Die Möglichkeit einer Verunreinigung durch freie Schwefelsäure liegt ferner nicht in dem Princip der Darstellung, und die zur Fällung gebrauchte Essigsäure, sowie den Weingeist zum Waschen, habe ich auf Schwefelsäure geprüft. Eine Scheinverbrennung überzeugte mich von der Reinheit der bei der Schwefelbestimmung angewandten Reagentien.

In welcher Form der Schwefel in der Substanz enthalten, ob er durch irgend eine Behandlung ohne gänzliche Zersetzung der Substanz und Aenderung der Gruppirung der Atome zu entfernen ist, sind Fragen, die sich bis jetzt wohl schwerlich mit Bestimmtheit beantworten lassen.

So viel ist gewifs, dafs der Schwefel zur Verbindung gehört und keine zufällige Verunreinigung ist.

Diefs in Betreff des Schwefelgehalts des Proteïns, dessen Verhalten und Verbindungen ich einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen gedenke.

Einfache Methode zur Darstellung von Schwefelcyanammonium, Reagens auf Blausäure.

Wenn man concentrirte wässerige Blausäure mit etwas Schwefelammonium und kaustischem Ammoniak versetzt und diese Mischung unter Zusatz von reinen Schwefelblumen erwärmt, so verwandelt sich die Blausäure in wenigen Minuten in Schwefelcyanammonium. Dieser Uebergang beruht darauf, dafs den höheren Schweflungsstufen des Schwefelammoniums durch Cyan-

ammonium der Ueberschufs von Schwefel, den sie mehr als die erste Schweflungsstufe enthalten, sogleich entzogen wird; setzt man z. B. zu fünffach Schwefelammonium, dessen Auflösung eine tiefgelbe Farbe hat, eine Mischung von Blausäure mit Ammoniak zu und erwärmt gelinde, so wird das Schwefelammonium in ganz kurzer Zeit entfärbt; man erhält, wenn die klare farblose Flüssigkeit abgedampft und das beigemischte Schwefelammonium dadurch entfernt wird, eine weifse Salzmasse, welche sich ohne Rückstand in Alkohol löst. Die Auflösung giebt beim Abkühlen oder Verdampfen farblose Krystalle von reinem Schwefelcyanammonium. Es gehört nur eine geringe Menge Schwefelammonium dazu, um bei einem Ueberschufs von Schwefel unbegrenzte Mengen von Cyanammonium in Schwefelcyanammonium zu verwandeln, weil das Schwefelammonium, wenn es in die erste Schweflungsstufe zurückgeführt ist, sein Vermögen, Schwefel aufzulösen und an das Cyanammonium abzugeben, unverandert wieder erhält. Die folgenden Verhältnisse wird man vortheilhaft finden. Man sättigt zwei Unzen kaustische Ammoniakflüssigkeit von 0,95 specifischem Gewicht mit Schwefelwasserstoffgas, mischt das erhaltene Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium mit 6 Unzen derselben Ammoniakflüssigkeit und setzt dieser Mischung 2 Unzen Schwefelblumen und sodann das Destillat von 6 Unzen Blutlaugensalz, 3 Unzen Schwefelsäurehydrat und 18 Unzen Wasser zu. Diese Mischung digerirt man im Wasserbade, bis man sieht, dafs sich der Schwefel nicht mehr verändert und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat; man erhitzt sie sodann zum Sieden und erhält sie in dieser Temperatur, bis das Schwefelammonium entfernt und die Flüssigkeit wieder farblos geworden ist. Durch Filtriren entfernt man jetzt den abgesetzten oder überschüssigen Schwefel und dampft zur Krystallisation ein.

Man erhält $3\frac{1}{3}$ bis $3\frac{1}{2}$ Unzen blendendweifses trocknes Schwefelcyanammonium, was als Reagens zu denselben Zwecken wie das Schwefelcyankalium dienen kann. Von den zugesetzten 2 Unzen Schwefel bleibt $\frac{1}{2}$ Unze ungelöst zurück.

Das Verhalten der höheren Schwefelungsstufen des Ammoniaks zu Blausäure, giebt ein treffliches Reagens für diese Säure ab. Ein paar Tropfen einer Blausäure, welche mit soviel Wasser verdünnt ist, dafs sie mit Eisensalzen durch Berlinerblaubildung keine sichere Reaction mehr giebt, mit einem Tropfen Schwefelammonium vermischt und auf einem Uhrglase so lange erwärmt, bis die Mischung farblos geworden ist, liefert eine schwefelcyanammoniumhaltige Flüssigkeit, welche mit Eisenoxydsalzen eine sehr starke blutrothe Färbung und mit Kupferoxydsalzen, bei Gegenwart von schwefliger Säure, einen sichtbaren weifsen Niederschlag von Schwefelkupfercyanür giebt. *J. L.*

Ueber den Uebergang des phosphorsauren Kalkes in die Pflanzen.

In der Sitzung der königl. Akademie in Paris, am 30. November 1846, lenkte Hr. Dumas die Aufmerksamkeit der Physiologen auf die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in Salmiaklösung oder in Wasser, was mit Kohlensäure gesättigt ist, indem diese Eigenschaft, wie er sagt, den Uebergang des phosphorsauren Kalkes in die Pflanzen erklärt. Ich habe vor drei Jahren bei der Bearbeitung der fünften Auflage meiner Agrikulturchemie diese Eigenschaft zum Gegenstand einiger Versuche gemacht und bemerkte hierüber Seite 158 folgendes:

„Die Art und Weise, in welcher phosphorsaure Erdsalze „und namentlich der phosphorsaure Kalk die Fähigkeit erlangen, »von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen zu werden, läfst »sich durch sehr einfache Versuche darthun.

»Der phosphorsaure Kalk ist nämlich in reinem Wasser »nicht löslich, aber er löst sich leicht in einem Wasser, welches »Kochsalz oder ein Ammoniaksalz enthält. In Wasser, welches „schwefelsaures Ammoniak enthält, löst er sich so leicht auf wie »Gyps. Der phosphorsaure Kalk wird ferner mit Leichtigkeit „von Wasser aufgenommen, welches Kohlensäure enthält, er „verhält sich gegen dieses Lösungsmittel ähnlich wie der koh»lensaure Kalk.«

Hierzu bemerke ich, dafs 1 Liter mit Kohlensäure gesättigtes Wasser im Ganzen 0,6626 Grm. Knochenerde löst, von welchem sich beim Sieden 0,500 Grm. abscheiden, während 0,1626 Grm. nach dem Erkalten gelöst bleiben. *J. L.*

Ausgegeben den 24. December 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXI. Bandes zweites Heft.

Ueber den Procefs der Sodabereitung;

von *Bodo Unger*.

Noch gegenwärtig befolgen die Fabrikanten bei Darstellung der Soda im Grofsen genau die Vorschriften, welche Leblanc zur Zeit der französischen Revolution seinen Mitbürgern gab. Sie entsprechen so vollkommen ihrem Zweck, dafs man sogar nach einem halben Jahrhundert nicht wagte, sie zu verlassen, oder wesentlich daran zu ändern.

Die relativen Mengen von Glaubersalz, Kreide und Kohle, welche zur Darstellung dienen, sowie die Vergleichung ihres Gesammtgewichts mit demjenigen, was nach beendigter Operation als rohe Soda den Ofen verläfst, gab vor 15 Jahren den Anlafs, eine Theorie des Processes darauf zu begründen. Dumas stellte sie auf, so einfach und glaubhaft, dafs er ihr einen Weg in die deutschen Lehrbücher bahnte. Er benutzte aber die Angaben Leblanc's, obgleich sie in sehr runden Zahlen bestehen, weil er aus ihrer grofsen Zweckmäfsigkeit schlofs, dafs sie hinreichend genau wären, um atomistischen Verhältnissen zu entsprechen.

Zu Anfang, sagt er, setze sich das Glaubersalz um mit der Kreide. Da aber die gebildete Soda beim Uebergiefsen mit Wasser auf den Gyps reagiren und wiederum Glaubersalz und Kreide hervorbringen werde, so diene die Kohle dazu, den Gyps in Schwefelcalcium zu verwandeln, welches durch Aufnahme von Kalk seine Eigenschaft einbüfse, durch Soda zersetzt und vom Wasser aufgenommen zu werden. Jenes basische Schwefelcalcium, die Grundlage der ganzen Fabrikation, sey zusammengesetzt aus 2 Aeq. Schwefelcalcium und 1 Aeq. Kalkerde.

Diesen Ansichten standen einige Erfahrungen entgegen. Es ist z. B. bekannt, dafs Glaubersalz mit Kohle bei schwacher Glühhitze reducirt, ein Gemenge von dem zweiten Schwefelnatrium mit Aetznatron oder kohlensaurem Natron giebt. Es war möglich, dafs ein Theil des letzteren von dieser Zersetzung stamme und dafs ein anderer Theil durch die Umsetzung des Doppeltschwefelnatriums mit Kalk gebildet werde. In letzterem Fall würde nach der Auslaugung eine höhere Schweflungsstufe des Calciums im Rückstand bleiben oder ein Theil des Schwefels verbrennen und als schweflige Säure entweichen müssen.

Eine genaue und vollkommen durchgeführte Untersuchung der rohen Soda, zu welcher ich von Hrn. Prof. v. **Liebig** aufgefördert wurde, konnte allein über diese Punkte Aufschlufs geben.

Ich beginne mit der Analyse einer rohen Soda und lasse diejenige ihres Rückstandes darauf folgen. Aus einer Vergleichung beider geht die Kenntnifs der unlöslichen Verbindung hervor, welcher die Methode **Leblanc's** ihre Ausbreitung verdankt. Nachdem ich dann noch einen Versuch beschrieben, welcher die Art der Bildung von Soda erklärt, gebe ich die Entwickelung des Processes.

I. *Analyse der rohen Soda.*

Die rohe Soda *) bildet ein gröbliches Pulver von grauer Farbe, hie und da untermengt mit Stücken von unzersetztem Kalkstein und unverbrannter Kohle. Qualitativ analysirt zeigte sie die weiter unten aufgeführten Bestandtheile an : zur quantitativen Bestimmung wurden 4 Pfund im eisernen Mörser zerrieben, gut untereinander gemischt und ein Theil davon zu den Versuchen verwendet.

1) Bestimmung des Natriums.

Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts. Nach Abscheidung der übrigen Bestandtheile der Soda wurde das zurückbleibende Natronsalz in neutrales schwefelsaures verwandelt und seine Auflösung durch Chlorbarium gefällt :

rohe Soda	schwefelsauren Baryt	Natrium
1,855 gaben	1,704	18,33 pC.
1,8435	1,712	18,58
2,017	1,886	18,66.

2) Des Calciums.

Theils als kohlensaurer Kalk, theils als schwefelsaurer, durch Zersetzung des erhaltenen oxalsauren Kalkes :

rohe Soda	schwefelsauren Kalk	Calcium
1,802 gaben	1,565	25,94 pC.
1,889	1,625	25,91
1,8435	1,169 $CaO\,CO_2$	25,75.

3) Des Magnesiums.

Durch Glühen der erhaltenen phosphorsauren Ammoniaktalkerde :

rohe Soda	pyrophosphorsaure Talkerde	Magnesium
0,7595 gaben	0,0395	0,40 pC.

*) Die untersuchte war aus der Fabrik zu Ringkuhl bei Cassel. Das aus ihr gewonnene Sodasalz ist im Handel gesucht, namentlich wegen seines bedeutenden Gehaltes an ätzendem Natron.

4) Des Eisens.

Nach gehöriger Oxydation mittelst chlorsauren Kalis durch Fällung mit Ammoniak :

rohe Soda	Eisenoxyd	Eisen
1,8435 gaben	0,040	1,54 pC.

5) Des Chlors.

Die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte Soda wurde nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt :

rohe Soda	Chlorsilber	Chlor
1,113 gaben	0,070	1,55 pC.
1,109	0,068	1,56.

6) Des Schwefels.

Seine Bestimmung erfordert grofse Aufmerksamkeit. Beim Uebergiefsen der Soda mit einer Säure entwickeln sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und entweichen zusammen aus der Flüssigkeit; diefs geschieht sogar bei Anwendung von rauchendem Königswasser. Vertheilt man die Soda in sehr vielem Wasser und leitet Chlorgas hindurch, so erhält man schon näher übereinstimmende Resultate. Die Zersetzung der trocknen Soda in einem Glasrohr durch Chlorgas und Auffangen der flüchtigen Producte in vorgeschlagenem Chlorwasser, ist viel weniger gut; mit der entwickelten Kohlensäure entweicht Chlorschwefel, man sieht es an den Nebeln, die sich da bilden, wo die Kohlensäure die auf dem Wasser ruhende Schicht von Chlorgas trifft. Zugleich enthält der Rückstand im Rohre vielen Gyps, der das Ende der Bestimmung auch noch verzögert.

Rasch und ziemlich sicher kommt man dagegen zum Ziel durch die Anwendung eines Gemisches von chlorsaurem Kali mit Salzsäure. Ich pflegte auf den Boden eines geräumigen Kolbens mit langem und engem Halse eine gewogene Menge der Soda zu schütten, innig gemengt mit einem Ueberschufs fein gepulverten chlorsauren Kalis und benetzte dieselbe mit

wenigem Wasser. Hierzu fügte ich das bereitstehende Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure in kleinen Portionen so lange, bis ein neuer Zusatz keine Gasentwickelung mehr verursachte. Während der ganzen Zeit wurde der Kolben fleifsig geschüttelt. Um den Ueberschufs des gasentwickelnden Gemenges zu zerstören, überläfst man es in gelinder Wärme der Ruhe. Jede höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst der Inhalt des Kolbens explodirt. Hat die Entwickelung der chlorigen Säure ihr Ende erreicht, so erhitzt man den Kolben, wenn es nöthig ist, unter Zusatz von Salzsäure, bis aller Gyps aufgelöst ist, filtrirt und fällt mit Chlorbarium. Man erhält dann den sämmtlichen Schwefel in der Form von schwefelsaurem Baryt:

rohe Soda		schwefelsauren Baryt	Schwefel
2,039	gaben	1,937	13,10 pC.
1,948		1,873	13,25.

7) Der Kohle und Kohlensäure.

Die Soda wurde mit Salzsäure aufgeschlossen, zur Trockne gebracht und geglüht; die Masse, zur Auflösung des Gypses mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt, liefs nach dem Filtriren einen Rückstand von Kohle, Sand und Kieselerde. Dieser wurde gewogen, darauf die Kohle verbrannt und aus der Differenz sowohl die Menge der Kohle als auch das Gesammtgewicht von Sand und Kieselerde bestimmt.

Ferner wurde durch Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd, wie bei organischen Analysen, Kohle und Kohlensäure bestimmt, zugleich mit dem Wasser, gebundenem und hygroscopischem.

Da aufserdem die Kohlensäuremenge der Soda für sich durch Austreiben mittelst Schwefelsäure bekannt wurde, so erfuhren diese verschiedenen Versuche gegenseitig eine gute Controlle:

rohe Soda		Kohle	
2,075	zeigten durch Glühverlust an	0,034	oder 1,64 pC.

rohe Soda			Kohlensäure
1,054	verloren durch entwickelte Kohlensäure	0,161	15,27 pC.
1,116	» » » »	0,172	15,41 »
1,0455	» » » »	0,158	15,11 »
		im Mittel	15,26 pC.

rohe Soda			Kohlensäure
3,1965	gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt	0,669	20,92 pC.
2,416	» » » » »	0,509	21,06 pC.
		im Mittel	20,99 »
	davon ab die vorige Mittelzahl		15,26 »
		bleiben	5,73 pC.

Kohlensäure, welche als Kohle in Rechnung zu bringen ist. Sie entspricht 1,58 pC. Kohle, der directe Versuch gab 1,64 pC.

8) Des Wassers.

Es kommt in zwei Formen vor, einmal gebunden an Kalk oder Natron, dann auch als hygroscopisches Wasser. Das Gesammtgewicht beider lehrten die vorhin erwähnten Verbrennungen kennen, das des letzteren wurde durch Erhitzen der Soda auf 100° C. gefunden :

rohe Soda		Wasser	
3,1965	gaben mit chroms. Bleioxyd verbrannt	0,154	4,81 pC.
2,416	» » » » »	0,1225	5,07 »
		im Mittel	4,99 pC.

rohe Soda		Wasser	
1,8435	verloren bei 100°	0,038	2,06 pC.
2,051	» » »	0,044	2,14 »
		im Mittel	2,10 pC.

Daraus berechnet sich das an Basen gebundene Wasser zu 2,89 pC.

9) Der Kieselerde und des Sandes.

Bei Gelegenheit der Kohlenbestimmung führte ich an, auf welchem Wege ich die beiden zusammen erhielt.

Zur Bestimmung des Sandes wurde die Soda mit einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure digerirt und die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt. Von dem Rückstande, dem Sand und der Kohle, wurde die letzte hinweggebrannt und der Sand gewogen:

rohe Soda	Kieselerde und Sand	
1,8435 gaben	0,1125	6,10 pC.
rohe Soda	Sand	
2,075 gaben	0,042	2,02 pC.

Demnach enthielt sie 4,08 pC. an Basen gebundener Kieselerde.

10) Der Schwefelsäure und des Schwefelmetalls.

Die Soda wurde mit salpetersaurem Kupferoxyd übergossen und durch Salzsäure zersetzt, darauf das Filtrat mit Chlorbarium gefällt. Der Rückstand wurde mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und ebenfalls mit Chlorbarium gefällt:

rohe Soda	schwefelsaurer Baryt	Schwefelsäure	Schwefel
1,098 gaben	0,036	1,15 pC.	0,46 pC.
1,113	0,035	1,12 „	0,45 „

rohe Soda	schwefelsauren Baryt	Schwefel im Schwefelmetall
1,098 gaben	0,942	11,81 pC.
1,113	0,962	11,89 „

Hiernach berechnen sich für den gesammten Schwefel 12,3 pC., während die früheren und genaueren Bestimmungen des Schwefels 13,2 pC. anzeigten. Der Verlust erklärt sich aber daraus, dafs es bei diesem Versuch unmöglich war, die Schwefelwasserstoffentwickelung ganz zu verhüten.

Andere Säuren des Schwefels fand ich in der rohen Soda nicht auf; ich digerirte dieselbe mit neutralem oxalsaurem Kali, aber das Filtrat war farblos und trübte sich nicht durch Salzsäure, auch nicht wenn es damit erhitzt wurde. Mithin war eben so

wenig ein Mehrfachschwefelmetall, wie ein unterschwefligsaures Salz in der Soda enthalten.

Von Thonerde waren nur Spuren zugegen, Kali liefs sich nicht mit Bestimmtheit nachweisen.

Gefunden wurden im Mittel :

Natrium	18,53
Calcium	25,88
Magnesium	0,40
Eisen	1,54
Chlor	1,55
Schwefel	13,18
Kohle	1,59
Kohlensäure	15,30
Gebundenes Wasser . .	2,89
Hygroscopisches Wasser	2,10
Gebundene Kieselerde .	4,08
Sand	2,02
Sauerstoff und Verlust .	10,94
	100,00.

Sie berechnen sich zu :

		Natrium	Calcium	Schwefel	Kohlensäure	Sauerstoff, so weit er dem Verlust entspricht.
Schwefelsaures Natron	1,99	0,79	„	0,45	„	0,75
Chlornatrium . . .	2,54	1,04	„	„	„	„
Kohlensaures Natron .	23,57	10,27	„	„	9,76	3,53
Natronhydrat . . .	11,12	6,43	„	„	„	2,21
Kohlensaurer Kalk . .	12,90	„	25,22	„	5,63	2,05
3 CaS, CaO	34,76	„	0,61	12,14	„	2,01
Schwefeleisen . . .	2,45	„	„	0,91	„	„
Kieselsaure Talkerde .	4,74	„	„	„	„	-0,26
Kohle	1,59	„	„	„	„	„
Sand	2,02	„	„	„	„	„
Wasser	2,10	„	„	„	„	„
	99,78	18,53	25,83	13,50	15,39	10,81

Indem ich die Gründe für eine solche Anordnung gebe, wird sich von meiner Seite einige Willkür offenbaren : doch ist diese gewifs aufser Stande, wirklich zu schaden.

1) Die sämmtliche gefundene Schwefelsäure habe ich als an Natron gebunden aufgeführt, obgleich ein Theil derselben, vielleicht der gröfsere, mit Kalk verbunden ist. Aus einer Vergleichung der gefundenen Zahlen für rohe Soda mit denen für ihren ausgelaugten Rückstand, von welchem später die Rede, ergiebt sich, dafs die aufgeführten 1,99 pC. schwefelsauren Natrons durch Auswaschen hinweggenommen werden können. Derselbe Fall mufs freilich eintreten, wenn Gyps und kohlensaures Natron nebeneinander sich auflösen und mischen. Indem nun aber die quantitative Trennung von Gyps und Glaubersalz in der rohen Soda vielleicht unmöglich ist, die Erkennung der übrigen Bestandtheile unter diesem Uebel indessen nicht leidet, so habe ich der Einfachheit der Darstellung die Genauigkeit zum Opfer gebracht.

2) Dieselbe Ansicht rechtfertige mich auch, dafs ich die Kieselerde zur Talkerde fügte, obgleich sie ohne Zweifel mit Kalk und Natron in der Soda verbunden ist : hierzu bemerke ich noch zweierlei. Es ist schwierig zu sagen, mit welcher Quantität Basis die Kieselerde verbunden sey, in Berührung mit einer Masse, die einen so bedeutenden Ueberschufs an alkalischer Basis enthält. Um einigermafsen das Ziel im Auge zu behalten, nahm ich für die Kieselerde so viel Basis in Anspruch, als ihr im gewöhnlichen Glase angehört. Nahezu entspricht dieses der Formel : RO, 3 SiO_2, und wenn dann die Basis Talkerde wäre, so würden mithin 4,06 pC. Kieselerde verbunden seyn mit 0,60 pC. Talkerde.

Da diese Menge der gefundenen gleichkommt, so trug ich kein Bedenken, sie in der angegebenen Weise aufzuführen, indem dadurch zwei Körper ihr unklares Recht an die Verbindungen der Soda einbüfsen.

3) Natronhydrat*) und kohlensaurer Kalk sind aufgeführt ohne Erwähnung des freien Kalkes. Die Behauptung, dafs der kohlensaure Kalk in der Gluth des Sodaofens seine sämmtliche Säure habe verlieren müssen, bedarf erst des Beweises. Ich setzte eine Mischung von 3 Aeq. kohlensaurem Kalk und 1 Aeq. schwefelsaurem Natron mit überschüssiger Kohle zwei Stunden lang der stärksten Hitze eines Windofens aus. Der Verlust betrug 41 pC. vom Gewicht jener Salse, und wurde nicht entscheidend gröfser nach wiederholtem Glühen, trotz überschüssiger Kohle.

Hierbei war viel kohlensaurer Kalk unzersetzt geblieben, denn nachdem in der Masse zuerst das Schwefelnatrium durch Alkohol erschöpft war, dann der Rückstand durch Wasser von einer Spur kohlensauren Natrons befreit, so bestand der Rest aus einem Gemenge von kohlensaurem und ätzendem Kalk. Traten nun bei diesem Versuch alle Kohlensäure des Kalkes und aller Sauerstoff des Glaubersalzes als Kohlenoxydgas aus, so durfte der Verlust nicht 41, sondern er mufste 63 pC. betragen. Eine ganz bestimmte Quantität des Gemenges erfährt also durch Kohle nur eine Zersetzung.

---

*) Adolph Schwarzenberg untersuchte in Giefsen ein Sodasalz von Ringkuhl und fand es bestehend aus :

Kohlensaurem Natron .	62,13
Natronhydrat	17,20
Schwefelsaurem Natron	8,66
Schwefligsaurem Natron	0,35
Chlornatrium	3,41
Kieselsaurem Natron .	2,56
Thonerdenatron . . .	1,11
Ungelöstem	0,62
Wasser	3,96
	100,00.

So bedeutend ist der Gehalt dieser Soda an kaustischem Natron. Man beobachtete ihn oftmals noch höher.

Aufserdem finden sich die angegebenen 12,9 pC. kohlensaurer Kalk der rohen Soda vollständig in ihrem ausgelaugten Rückstande wieder.

4) In Bezug endlich auf das basische Schwefelcalcium — 3 CaS, CaO — bemerke ich, dafs seine Formel von derjenigen abweicht, welche Dumas dafür aufstellte. Nach ihm ist es 2 CaS, CaO. Er schlofs auf seine Existenz mehr, wie es scheint, nach den runden Zahlen Leblanc's, als dafs er auf dem Wege der Analyse seine Zusammensetzung ermittelt hätte. Aber auch abgesehen davon, dafs die Angaben des letzteren mit der neuen Formel besser im Einklange stehen; dafs ferner, wäre Dumas Meinung begründet, den obigen analytischen Belegen zufolge freies Schwefelcalcium in der rohen Soda hätte vorhanden seyn müssen, dessen Abwesenheit jedoch erwiesen : so redet für die neue Formel noch ein wichtiges Wort die Analogie.

Das Schwefelbarium nämlich verbindet sich auch mit Baryterde, und es ist möglich, dafs es in mehreren Verhältnissen geschieht : doch nur ein einziges unter diesen kennen wir mit grofser Gewifsheit. Diese Verbindung krystallisirt aus einer wässerigen Lösung, wie denn die Schwefelverbindungen des Bariums überhaupt viel löslicher sind, als die entsprechenden des Calciums; ihre Existenz ist von H. Rose*) so wohl begründet, dafs sie keinen Zweifel gestattet. Ihre Formel ist : 3 BaS, BaO. Wenn aber eine solche Verbindung bei dem Barium vor andern vorhanden, so wird auch die analoge beim Calcium nicht fehlen.

II. *Analyse des Rückstandes der rohen Soda.*

Die Fabrikanten laugen nicht mehr, wie Leblanc, die rohe Soda mit kaltem Wasser aus, sie begnügen sich nicht mit der-

*) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 421 und namentlich S. 424 oben.

jenigen Temperatur, welche beide durch ihre Berührung annehmen, sondern sie unterstützen dieselbe noch mäfsig durch Wärme. Da es mir nicht, wie Jenen, auf eine rasche und zweckmäfsige Darstellung von Sodasalz ankam, da ich vielmehr eine solche Beschaffenheit des Rückstandes in's Auge fafste, welche am besten einen Schlufs auf sein Wesen gestattet, so vermied ich beim Auslaugen eine allzu hohe Temperatur.

Eine Quantität der von den früheren Versuchen übriggebliebenen rohen Soda wurde mit etwa der dreifachen Menge Wassers übergossen und öfter geschüttelt. Dabei stieg die Temperatur des Gemisches auf 23° C. Dieses wurde dann auf ein Filter gebracht und mit ausgekochtem kaltem Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat die Reaction auf kohlensaures Natron verschwand und die auf Schwefelnatrium sich einzustellen begann. Dabei wurde Sorge getragen, dafs die Kohlensäure der Luft nicht zum Rückstande träte. Ueber Schwefelsäure getrocknet, wurde er zur Analyse verwandt. Er enthielt aufser den Bestandtheilen der rohen Soda noch unterschwefligsauren Kalk, neben Einfach- und Zweifach-Schwefelcalcium. Er war aber ebenso, wie die rohe Soda, frei von einem Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall *), denn er entwickelte beim Kochen mit Schwefel keine Spur von Schwefelwasserstoff, und eben so wenig, wenn nach Zersetzung des Rückstandes mittelst oxalsauren Kalis, die abfiltrirte Flüssigkeit mit neutralem schwefelsaurem Manganoxydul vermischt worden war.

Untersucht wurde er nach denselben Methoden, die ich für rohe Soda in Anwendung brachte.

1) Bestimmung des Natriums.

Rückstand	schwefelsauren Baryt	Natrium
2,056 gaben	0,110	1,06 pC.

*) Vergleiche H. Rose in Pogg. Ann. Bd. LXI S. 669.

2) Des Calciums.

Rückstand	kohlensauren Kalk	Calcium
2,056 gaben	1,981	39,11 pC.

3) Des Magnesiums.

Rückstand	pyrophosphorsaure Talkerde	Magnesium
2,056 gaben	0,158	0,59 pC.

4) Des Eisens.

Rückstand	Eisenoxyd	Eisen
2,056 gaben	0,076	2,56 pC.

5) Die Chlorverbindungen waren fortgewaschen.

6) Des Schwefels.

Rückstand	schwefelsauren Baryt	Schwefel
1,0355 gaben	1,427	18,90 pC.

7) Der Kohle und Kohlensäure.

Rückstand	Kohle	
1,918 zeigten durch Glühverlust an	0,05	2,60 pC.

Rückstand	Kohlensäure	
1,0525 verloren durch entwickelte Kohlensäure	0,09	8,55 pC.
2,541 gaben mit chroms. Bleioxyd an Kohlensäure	0,46	18,10 »
	davon ab	8,55 »
	bleiben	9,55 pC.

Kohlensäure, welche 2,60 pC. Kohle enthalten.

8) Des Wassers.

Rückstand	Wasser	
2,541 gaben mit chroms. Bleioxyd verbrannt	0,152	6,01 pC.
3,56 verloren bei 100° C.	0,123	3,45 »

Das chemisch gebundene Wasser betrug danach 2,56 pC.

9) Der Kieselerde und des Sandes.

Rückstand	Kieselerde und Sand	
2,056 gaben	0,186	9,03 pC.
1,918 gaben 0,059 Sand		3,09 „

Also waren 5,94 pC. Kieselerde an Basen gebunden.

10) Der Schwefelsäure.

Rückstand	schwefelsauren Baryt	Schwefelsäure
1,534 gaben	0,097	2,16 pC.

11) Der unterschwefligen Säure.

Der Rückstand wurde mit oxalsaurem Kali einen Tag lang digerirt, eben so lange zur Entfernung der Schwefelmetalle mit Kupferoxyd in Berührung gebracht und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Das Gewicht des niedergefallenen Schwefels wurde bestimmt und daraus der Gehalt an unterschwefliger Säure berechnet, unter der Voraussetzung, dafs gerade die Hälfte des gesammten Schwefels sich ausgeschieden habe. Auf Genauigkeit darf jedoch diese Methode keinen Anspruch machen.

Rückstand	Schwefel	unterschweflige Säure
2,839 gaben	0,016	1,68 pC.

12) Des Zweifach-Schwefelcalciums.

Der Sodarückstand wurde mit Salzsäure und vielem Wasser digerirt bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgases, dann auf ein Filter gebracht. Das Ungelöste, enthaltend die Hälfte vom Schwefel des Zweifach-Schwefelmetalls und allen Schwefel der unterschwefligen Säure, wurde mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

Rückstand	schwefelsauren Baryt	Schwefel
1,534 gaben	0,387	3,45 pC.
davon ab Schwefel der unterschwefligen Säure		1,11 „
	bleiben	2,34 pC.

Schwefel, dessen doppeltes Gewicht oder 4,68 pC. den Schwefel des Zweifach-Schwefelmetalls ausmacht. Bei dieser Bestimmungsweise hängt das Resultat augenscheinlich von der Bestimmung der unterschwefligen Säure ab, von welcher ich angab, dafs sie schwerlich genau sey. Die beiden zuletzt angeführten Analysen können defshalb auch nur dazu dienen, den Gehalt an unterschwefligsaurem Salz und Zweifach-Schwefelmetall ungefähr zu controliren.

	Gefunden	Berechnet n. d. Resultaten für rohe Soda
Natrium	1,06	»
Calcium	39,11	39,11
Magnesium	0,59	0,60
Eisen	2,56	2,32
Schwefel	18,90	19,23
Kohle	2,60	2,40
Kohlensäure	8,55	»
Gebundenes Wasser . .	2,56	»
Hygroscopisches Wasser	3,45	»
Gebundene Kieselerde .	5,94	6,16
Sand	3,09	3,05
Sauerstoff und Verlust .	11,59	»
	100,00.	

Ein Beispiel mag zuerst den Sinn der nebenstehenden Zahlen erläutern, bei denen ich zum Ausgangspunkt das Calcium wählte: seine Verbindungen, durchaus unlöslich in dem Waschwasser der Soda, mufsten das Calcium auch ohne Verlust im Rückstande enthalten. Die Gewichtsmenge der übrigen unlöslichen Körper mufs dann proportional seyn den Gewichten des Calciums. Wie z. B. 25,88 Calcium der rohen Soda sich verhalten zu 39,11 Calcium des Rückstandes, so verhalten sich 2,02 Sand der rohen Soda zu 3,05 Sand des Rückstandes. Die Bestimmungen des Sandes waren also hinreichend genau ausgeführt, denn die gefundene Zahl 3,09 ist mit der berechneten 3,05 fast identisch.

Für den Schwefel habe ich als Controle 19,23 pC. aufgeführt oder diejenige Zahl, welche 12,73 pC. Schwefel der rohen Soda entspricht. Diese enthielt jedoch mehr, nämlich 13,18 pC. Da aber eine solche Quantität Glaubersalz aus der rohen Soda durch das Wasser hinweggenommen wurde, welche 0,45 pC. Schwefel enthält, so habe ich diese 0,45 pC. oder für den Rück-

stand die gleichbedeutende Menge, 0,68 pC. Schwefel, in Abzug gebracht.

Während nun diese Art der Betrachtung Bürge ist für die Richtigkeit einzelner Bestimmungen, so ist sie auch noch eine nützliche Führerin, um die Elemente des Rückstandes nach ihren Verbindungen zu ordnen.

		Natrium	Calcium	Schwefel	Sauerstoff, so weit er dem Verlust entspricht
Kohlensaurer Kalk . . .	19,56	„	7,91	„	3,08
3 CaS, CaO	32,80	„	19,49	11,40	1,90
{ Schwefelsaurer Kalk . .	3,69	„	1,10	0,87	1,72
{ Unterschwefligsaurer Kalk	4,12	„	1,10	1,74	1,29
{ Kalkerdehydrat	4,02	„	2,20	„	0,86
{ Zweifach-Schwefelcalcium	4,67	„	1,83	2,84	„
{ Einfach „ „	3,25	„	1,83	1,42	„
{ Kalkerdehydrat	6,67	„	3,66	„	1,40
Schwefelnatrium	1,78	1,06	„	0,72	„
Eisenoxyd	3,70	„	„	„	1,14
Kieselsaure Talkerde . .	6,91	„	„	„	0,38
Kohle	2,60	„	„	„	„
Sand	3,09	„	„	„	„
Wasser	3,45	„	„	„	„
	100,31	1,06	39,12	18,99	11,77

Bei der Anordnung selbst leiteten mich folgende Betrachtungen:

1) Zunächst war für die Kohlensäure eine Basis zu suchen: offenbar war sie Kalkerde. Die erforderliche Quantität beträgt 10,99 pC. Es entspricht dieser Quantität kohlensauren Kalkes eben dieselbe, welche ich als in der rohen Soda enthalten bezeichnete, wodurch es wahrscheinlich wird, dafs sie die Masse des Kalksteins ausmachte, der bei der Darstellung jener, im Ueberschufs angewandt, der Zersetzung entging.

2) In Betreff der übrigen Calciumverbindungen ging ich von der Voraussetzung aus, dafs ein Theil des basischen Schwefelcalciums der rohen Soda nur durch den Sauerstoff der Luft,

nicht durch das Wasser zersetzt worden sey, indem ich mich auf die erwähnten Reactionen stützte, welche die Abwesenheit eines Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalls darthaten.

Demnach war es nicht unwahrscheinlich, dafs 1 Aeq. basischen Schwefelcalciums unter Aufnahme von 8 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser umgewandelt wurde in 1 Aeq. Gyps, 1 Aeq. unterschwefligsauren Kalk und 2 Aeq. Kalkerdehydrat :

$$3\,CaS, CaO + 8\,O + 2\,HO = CaO\,SO_3 + CaO\,S_2\,O_2 + 2\,CaO\,HO.$$

Die Quantität Kalk, welche die gefundenen 2,16 pC. Schwefelsäure sättigt, beträgt 1,35 pC.; die äquivalente Menge unterschwefligsauren Kalkes 4,12 pC. — Ein Theil der Kalkerde, 1,53 pC., war schon fertig gebildet, dazu kam durch Oxydation die nämliche Menge : im Ganzen 3,06 pC. Kalkerde, welche 0,96 pC. Wasser aufnahmen.

3) Eine andere Quantität des basischen Schwefelcalciums hatte sich in der Art zersetzt, dafs die Producte Kalkerde, Einfach- und Zweifach-Schwefelcalcium waren. Ein Aequivalent der Verbindung wurde unter Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser zu 1 Aeq. Einfach-Schwefelcalcium, 1 Aeq. Zweifach-Schwefelcalcium und 2 Aeq. Kalkerdehydrat :

$$3\,CaS, CaO + O + 2\,HO = CaS_2 + CaS + 2\,CaO\,HO.$$

Die Analyse des Bisulphurets, welche den Antheil basischen Schwefelcalciums hätte ausweisen können, der obiger Zersetzung unterlag, fiel indessen nach ihrer Methode so ungenau aus, dafs sie eher für einen qualitativen Versuch, als für eine quantitative Bestimmung gelten konnte. Ich nahm defshalb meine Zuflucht zu dem basischen Wasser, dessen Gewicht durch die Analyse genau bekannt war.

Wenn nach einer früheren Zersetzung 0,96 pC. Wasser an Kalkerde gebunden waren, so ergaben sich als Rest 1,60 pC. Wasser, welche an Kalkerde binden 5,07 pC.

Hiernach berechnen sich dann weiter 4,67 pC. Zweifach-, und 3,25 pC. Einfach-Schwefelcalcium.

Die Summe der gesammten, bis jetzt vertheilten Kalkerde und des Schwefelcalciums, enthält an Calcium 19,63 pC.

4) Der beobachtete Ueberschufs an Calcium, oder 19,48 pC., mufste, wenn die übrigen Annahmen richtig waren, in dem Rückstande als unverändertes basisches Schwefelcalcium enthalten seyn, und zwar zu 32,79 pC.

5) Was noch weiter zu sagen wäre in Bezug auf die kieselsaure Talkerde, das übergehe ich hier und verweise defshalb auf die Erörterung dieses Punktes bei der rohen Soda. Rechtfertigen mufs ich mich aber, dafs ich das Natrium als Schwefelnatrium, das Eisen dagegen als Eisenoxyd berechnete.

Laugt man die rohe Soda sorgfältig aus, so kommt ein Zeitpunkt, wo das Wasser kein kohlensaures Natron mehr aufnimmt, Aetznatron eben so wenig : dann aber treten Spuren von Schwefelnatrium auf, wonach es wahrscheinlich wird, das Schwefelnatrium sey in dem Rückstande in einem sehr schwerlöslichen Zustande enthalten.

Ebenso nun, wie jeder natürliche Kalkstein eine, wenn auch geringfügige Quantität eines Alkalis einschliefst, so traten bei Bildung des basischen Schwefelcalciums kleine Antheile des umgebenden Schwefelnatriums ohne Zweifel in dasselbe ein, wodurch das letztere seine grofse Löslichkeit im Wasser verlor.

Von dem Schwefeleisen der rohen Soda hatte sich ein Theil oxydirt, ob viel oder wenig, mufs ich unbeantwortet lassen. Es compensirt sich der Fehler einigermafsen dadurch, dafs das sämmtliche Natrium als mit Schwefel verbunden in der Uebersicht aufgeführt wurde, während es doch zum Theil ganz sicher den Bestandtheil irgend einer Kieselerdeverbindung ausmachte.

III. Ein Versuch ist noch zu erwähnen übrig, der über die Bildung der Soda Licht zu verbreiten im Stande ist.

Wird die rohe Soda der Fabriken in einem verschlossenen Glasrohr der Gluth eines tüchtigen Windofens ausgesetzt, so findet

man sie beim Herausnehmen verändert. Ihre Farbe, aschgrau vor dem Versuch, ist tief braunroth geworden.. Wasser löst nun reichlich Einfach-Schwefelnatrium auf, späterhin unverändert gebliebenes kohlensaures Natron. Wird die kirschrothe, zusammengesinterte Masse hierauf nur mäfsig erhitzt, so verschwindet allmälig die hepathische Reaction, und Farbe sowie Eigenschaften der rohen Soda stellen sich nach und nach wieder ein. Hat sich aber die Soda einmal mit Kohlensäure gesättigt, so ist es sehr schwer, in dem Rohr sie wieder roth zu bekommen. Diesen Versuch wiederholte ich oftmals mit immer gleichem Erfolg.

Die Schlüsse, zu welchen er berechtigt, fasse ich zusammen mit dem Resultat der Analysen, von dem ich wünsche, es möge nicht so fehlerhaft seyn, dafs die Theorie, zu der ich mich wende, gewagt erscheine.

Diejenigen, welche die Soda im Grofsen darstellen wollen, sehen vor Allem darauf, dafs die Beschickung im richtigen Verhälnifs gemischt und das Feuer gehörig geleitet werde.

Leblanc			Theorie	
Wasserfr. Glaubersalz	1000	39	3 Aeq. schwefels. Natron	40,3
Kreide	1000	39	4 „ kohlensaur. Kalk	38,2
Kohle	550	22	19 „ Kohle	21,5
		100.		100,0.

Ist das Gemenge in den Ofen gebracht, so giebt der Arbeiter rasch das stärkste Feuer, dessen er Herr ist : dabei kommt die Masse in Flufs, während ansehnliche Quantitäten von Kohlenoxydgas entweichen. Er läfst die Luft nur schwach überhin streichen, damit ja nicht mehr als das Kohlenoxydgas verbrenne, welches dadurch eine reichliche Quelle von Wärme darbietet. Das entweichende Gas verdankt seinen Ursprung der Zersetzung des Glaubersalzes durch Kohle, wobei dieses zu Schwefelnatrium wird. Auch der kohlensaure Kalk erfährt nun eine Veränderung: unter dem Einflufs der Kohle wird er kaustisch und liefert neues Kohlenoxyd, welches weiter verbrennt. Der Zeitpunkt, da beide

Processe ihrem Ende sich nähern, ist daran kenntlich, dafs die Gasblasen nicht mehr stürmisch, wie früher, sondern nur hie und da noch durch die geflossene Masse hervorbrechen. Diese enthält dann nichts anderes als Schwefelnatrium, Aetzkalk und Kohle.

Sobald der Arbeiter dieses bemerkt, schwächt er sein Feuer, das bis dahin so lebhaft wie möglich war, und beginnt die Masse fleifsig mit der Krücke zu rühren. Ist die Temperatur bis zu einem gewissen Grade gesunken, so setzen sich Aetzkalk und Schwefelnatrium um zu Aetznatron und basischem Schwefelcalcium. Unter unablässigem Umstofsen wird nunmehr auch der Luft ein freierer Zutritt gestattet : einmal soll die Erhitzung an einzelnen Stellen nicht so grofs werden, dafs die Umsetzung wieder zurückgeht; eine Thatsache, die ich früher besprach : sodann mufs noch die übriggebliebene Kohle verbrennen, welche gerade hinreicht, um das Natron in kohlensaures Salz zu verwandeln. Man weifs wie dringend Leblanc empfahl, ohne Unterlafs bis zum Ende der Operation in der Masse zu rühren : wäre seine Absicht auf die Darstellung von Aetznatron gerichtet gewesen, er hätte bei seinem glücklichen Takte, immer das Rechte zu treffen, dem Arbeiter sicher die Mühe erspart. Wenn man diefs Alles erwägt, so ist die Darstellung der Formeln einfach, die ich so gebe, wie sie der Aufeinanderfolge der verschiedenen Processe entspricht.

$$3\ NaO\ SO_3 + 4\ CaO\ CO_2 + 19\ C =$$
$$3\ NaS + 4\ CaO\ CO_2 + 7\ C + 12\ CO =$$
$$3\ NaS + 4\ CaO + 3\ C + 20\ CO =$$
$$3\ NaO + 3\ CaS,\ CaO + 3\ C + 20\ CO.$$

Endlich treten zu der noch übrigen Kohle 6 Aeq. Sauerstoff aus der Luft, die sich beide mit dem Natron vereinigen :

$$3\ NaO\ CO_2 + 3\ CaS,\ CaO + 20\ CO.$$

Diese Formeln bestätigen auch die Angabe Leblanc's, dafs die rohe Soda um ein gewisses weniger wiege als das ange-

wandte Material. Denn wenn man erwägt, dafs, wie die Uebersicht lehrt, 20 Aeq. Kohlenoxydgas durch ihr Entweichen das Gewicht der rohen Soda beträchtlich vermindern, dagegen 3 Aeq. Kohlensäure durch ihren Gehalt an Sauerstoff, den sie der atmosphärischen Luft entzogen, dasselbe wieder um etwas vermehren, so ergiebt die Berechnung, dafs 40,3 pC. vom Gewicht der Beschickung gasförmig entweichen. Nach Leblanc sind es ebenfalls 40 pC. *).

Zugleich wird es sichtbar, worauf der wechselnde Gehalt des Sodasalzes an kaustischem Natron beruht : bei Mangel an Kohle bleibt es natürlich kaustisch. Aber es ist auch nicht unwahrscheinlich, obgleich durchaus noch nicht erwiesen, dafs andererseits bei einem Ueberschufs an Kohle das schon fertig gebildete kohlensaure Natron seine Säure wiederum verliere, wenn auch nicht vollständig, doch wenigstens zum Theil.

Ueber die Constitution der Alkaloide;

von *R. Fresenius.*

In der ganzen organischen Chemie ist kaum eine Gruppe von Körpern, über deren Constitution man so sehr im Unklaren ist, als die der Alkaloide. — Keine Ansicht, welche in andere Theile der organischen Chemie Licht gebracht hatte, liefs sich bisher auf dieselben anwenden; die Alkaloide schienen stets eine Ausnahme zu machen. Ihre basischen Eigenschaften richten sich weder nach ihrem Sauerstoff- noch nach ihrem Stickstoff-

*) Dumas, traité de chimie appliqué aux arts. T. II p. 475.

gehalte, — die Ansicht, dafs der Stickstoff in denselben in der Form von Ammoniak oder Amid enthalten sey, wird durch die Zersetzungsproducte nicht bestätigt und pafst in Hinsicht auf die Sättigungscapacität nur auf einen Theil.

Unter diesen Umständen bedarf es kaum der Rechtfertigung, wenn ich im Folgenden einen Versuch mache, die Alkaloide durch eine neue Betrachtungsweise in klareres Licht zu setzen.

Wenngleich ich überzeugt bin, dafs bei demselben manche Unrichtigkeit mit unterlaufen wird, indem die Untersuchungen selbst, aus denen die Resultate entnommen sind, im Verhältnifs zu anderen noch viel zu wünschen übrig lassen, — wenngleich ich ferner voraussehe, dafs man mir vorwerfen kann, ich hätte zuvörderst die vielen zweifelhaften empirischen Formeln durch neue Analysen in's Klare bringen und dann erst die neue Betrachtungsweise als ein fertiges Ganzes hinstellen sollen, so lenke ich doch schon jetzt die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die neue Betrachtungsweise, einmal, weil ich die feste Ueberzeugung hege, dafs durch sie das Studium der Alkaloide wahrscheinlich sehr erleichtert werden wird, und ferner, weil ich hoffe, andere Chemiker anzuregen, mit mir dahin zu wirken, die Richtigkeit der aufzustellenden Hypothesen durch neue Versuche zu prüfen.

In folgendem Gedankengang bin ich zu meiner neuen Betrachtungsweise gelangt:

Wenn das von Muspratt und Hofmann entdeckte Nitranilin in einer Pflanze vorkommen würde, — wenn man es aus derselben abgeschieden hätte, — in welche Gruppe der organischen Körper würden wir es rechnen? Offenbar zu den Alkaloiden! Denn betrachten wir seine Zusammensetzung:

$$C_{12}\ H_6\ N_2\ O_4,$$

stellen wir sie neben die anderer Alkaloide, z. B. die des Strychnins:

$$C_{44}\ H_{23}\ N_2\ O_4,$$

die des Menispermins:

$$C_{38}\ H_{24}\ N_2\ O_4$$

u. s. w., ist sie nicht völlig analog? Sicher hätten diejenigen Chemiker dann auch für das Nitranilin die rationelle Formel aufgestellt:

$$2\ (NH_3),\ C_{12}\ O_4,$$

welche als rationelle Formel des Strychnins:

$$2\ (NH_3),\ C_{44}\ H_{17}\ O_4$$

schreiben etc.

Da wir nun allen Grund haben, für das Nitranilin die rationelle Formel:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right. N$$

anzunehmen, so können wir für diesen Fall mit ziemlicher Gewifsheit behaupten, dafs die rationelle Formel $2\ (NH_3),\ C_{12}\ O_4$ eine falsche sey.

Betrachten wir ferner die Eigenschaften des Nitranilins. Verhält es sich nicht ganz wie ein Alkaloid? Stimmen nicht alle seine wesentlichen Eigenschaften — sein Verhalten zu Säuren, der Charakter seiner Salze, das Verhalten derselben zu Alkalien, seine Löslichkeitsverhältnisse etc. — mit denen der Alkaloide überein?

Da es nun nirgends sich bestätigt findet, dafs in der Natur gerade die einfachsten Verbindungen vorzugsweise gebildet werden, was hindert uns, auch andere Alkaloide nach derselben oder wenigstens in einer ähnlichen Weise zu betrachten?

Mit solchem Blicke die bis jetzt untersuchten Alkaloide betrachtend, gelangte ich zu folgenden Resultaten:

1) Wir haben bisher in der Gruppe der Alkaloide Körper untereinander geworfen und miteinander in Einklang bringen wollen, die nicht analog sind. Daher unser vergebliches Mühen.

2) Durch folgende Eintheilung der Alkaloide dürfte die Sache klarer werden.

A. Basen mit sauerstofffreiem Radical *).

I. *Einfache Alkaloide.*

1) Anilin $= C_{12}\ H_7\ N.$
2) Nicotin $= C_{10}\ H_8\ N.$
3) Sinammin $= C_4\ H_3\ N.$

II. *Nitro-Alkaloide* (H ersetzt durch NO_4).

1) Nitranilin $= C_{12}\ H_6\ N_2\ O_4$ d. i. $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right. N.$

2) Nitrostrychnin (das jetzige Strychnin) $= C_{44}\ H_{23}\ N_2\ O_4$ d. i. $C_{44} \left\{ \begin{matrix} H_{23} \\ NO_4 \end{matrix} \right. N.$

3) Nitromenispermin (das jetzige Menispermin) $= C_{36}\ H_{24}\ N_2\ O_4$ d. i. $C_{36} \left\{ \begin{matrix} H_{24} \\ NO_4 \end{matrix} \right. N.$

4) Nitrostaphisain (das jetzige Staphisain) $= C_{64}\ H_{46}\ N_2\ O_4$ d. i. $C_{64} \left\{ \begin{matrix} H_{46} \\ NO_4 \end{matrix} \right. N.$

5) Nitrodelphinin (das jetzige Delphinin) $= C_{54}\ H_{38}\ N_2\ O_4$ d. i. $C_{54} \left\{ \begin{matrix} H_{38} \\ NO_4 \end{matrix} \right. N.$

6) Nitrochinin (das jetzige Chinin) $= C_{40}\ H_{24}\ N_2\ O_4$ **) $C_{40} \left\{ \begin{matrix} H_{24} \\ NO_4 \end{matrix} \right. N.$

III. *Nitri-Alkaloide* (H ersetzt durch NO_3).

1) Bi-Nitrichelidonin (das jetzige Chelidonin) $= C_{40}\ H_{20}\ N_3\ O_6 = C_{40} \left\{ \begin{matrix} H_{20} \\ 2\ NO_3 \end{matrix} \right. N.$

IV. *Nitre-Alkaloide* (H ersetzt durch NO_2).

1) Nitrecaffeïn (das jetzige Caffeïn) $= C_8\ H_5\ N_2\ O_2 = C_8 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ O_2 \end{matrix} \right. N.$

2) Nitreconiin (das jetzige Coniin) $= C_{24}\ H_{28}\ N_2\ O_2 = C_{24} \left\{ \begin{matrix} H_{28} \\ NO_2 \end{matrix} \right. N.$

3) Nitresinapolin (das jetzige Sinapolin) $= C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2 = C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_{12} \\ NO_2 \end{matrix} \right. N.$

4) Nitrecinchonin (das jetzige Cinchonin) ***) $= C_{40}\ H_{24}\ N_2\ O_2 = C_{40} \left\{ \begin{matrix} H_{24} \\ NO_2 \end{matrix} \right. N.$

---

*) Wie der Begriff *sauerstofffrei* hier verstanden ist, wird sich mit Leichtigkeit aus der Sache selbst ergeben.

**) Das von Liebig angenommene Atomgewicht × 2.

***) Das von Liebig angenommene Atomgewicht × 2.

(Auch der Harnstoff H_4 C_2 N_2 O_2 kann als Nitreverbindung betrachtet werden $= C_2 \left\}\begin{matrix} H_4 \\ NO_2 \end{matrix}\right. N$).

V. *Nitra-Alkaloide* (H ersetzt durch NO).

1) Nitra-Harmalin (das jetzige Harmalin) $= C_{24}$ H_{13} N_2 O d. i. $C_{24} \left\}\begin{matrix} H_{13} \\ NO \end{matrix}\right. N$.

2) Bi-Nitra-Theobromin (das jetzige Theobromin) $= C_9$ H_5 N_3 $O_2 = C_9 \left\}\begin{matrix} H_5 \\ 2\,NO \end{matrix}\right. N$.

Sollte es endlich möglich seyn, dafs Wasserstoff auch durch NO_5 ersetzt werden kann, so liefse sich auch eine sechste Klasse von hieher gehörigen Alkaloiden aufstellen.

VI. *Nitru-Alkaloide* (H ersetzt durch NO_5)

und in diese könnte alsdann gerechnet werden:

Nitru-Jervin (das jetzige Jervin) $= C_{60}$ H_{45} N_2 $O_5 = C_{60} \left\}\begin{matrix} H_{45} \\ NO_5 \end{matrix}\right. N$.

B. Basen mit sauerstoffhaltigem Radical *).

Hierher sind die übrigen Alkaloide zu rechnen, sofern sich nicht bei genauerer Untersuchung ihrer Zersetzung eine Aenderung ihrer Formel ergiebt, also z. B.

Morphin C_{35} H_{20} N O_6

Codein C_{35} H_{20} N O_5

Narcotin C_{48} H_{24} N O_{15} u. s. w.

Wie dieselben zu betrachten sind, läfst sich gegenwärtig nicht einmal mit Wahrscheinlichkeit aussprechen, da uns alle Anhaltspunkte der Analogie fehlen und eine Masse von Möglichkeiten vorhanden ist. — Die Annahme, dafs das Morphin NH_3, C_{35} H_{17} O_6 sey, ist nicht wahrscheinlicher als die, dafs es als: $C_{35} \left\}\begin{matrix} H_{20} \\ O_6 \end{matrix}\right. N$ oder $C_{29} \left\}\begin{matrix} H_{20} \\ 6\,CO \end{matrix}\right. N$ betrachtet werden müsse.

Unter diesen Umständen dürfte es, bis weitere Erfahrungen

neues Licht verbreiten, am einfachsten seyn, die hierher gehörigen Alkaloide als *einfache* Alkaloide (im oben angeführten Sinne des Wortes) zu betrachten, demnach als Analoga des Anilins, Nicotins, Sinammins.

Als Vortheile, die sich aus meiner Betrachtungsweise unmittelbar ergeben, glaube ich folgende anführen zu können :

1) Es erklärt sich, wefshalb die Sättigungscapacität der Alkaloide nicht abhängig seyn kann von ihrem Sauerstoffgehalt.

2) Es erklärt sich, wefshalb sie nicht abhängig seyn kann von ihrem Stickstoffgehalt.

3) Es erklärt sich, wefshalb die Alkaloide, mit Kalilauge gekocht, kein Ammoniak entwickeln *) und wefshalb sie, durch Salpetersäure zerstört, kein salpetersaures Ammoniak liefern.

4) Es ergiebt sich ein Gesetz, von dem die Sättigungscapacität der Alkaloide abhängt, und dieses Gesetz heifst :

Die Sättigungscapacität der Alkaloide ist einfach abhängig von dem nicht in Form einer Sauerstoffverbindung (NO_4, NO_2 etc.) in ihnen enthaltenen Stickstoff; und zwar nimmt dasjenige Gewicht des Alkaloids 1 Aeq. einer einbasischen Säure (Wasserstoffsäure oder Hydrat einer Sauerstoffsäure) bei Bildung neutraler Salze in Beschlag, welches 1 Aeq. solchen Stickstoffs enthält.

5) Durch dieses Gesetz wird man darauf hingeleitet, dafs die von Liebig als basisch bezeichneten Salze des Chinins und Cinchonins als neutral zu betrachten sind, und die sauer genannten, als neutral. Die Eigenschaften dieser Salze und ihre Bildungsweise stimmen aber bekanntlich weit besser mit der letzteren Betrachtungsweise, als mit der ersteren überein.

---

*) Vergl. Wöhler, Untersuchungen über das Narcotin, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 25.

Was das Verhalten der Alkaloide zu Säuren betrifft, so ist bekannt, dafs sich dieselben nur mit Wasserstoffsäuren oder den Hydraten der Sauerstoffsäuren zu Haloidsalzen oder wirklichen Sauerstoffsalzen verbinden, oder, was mit dem letzteren identisch ist, dafs in den Sauerstoffsalzen stets 1 Aeq. Wasser enthalten ist, welches zur Constitution gehört.

Darauf ist also besonderes Gewicht zu legen, dafs die Alkaloide schlechterdings keine Sauerstoffbasen *sind*, sondern dafs sie nur dazu *werden*, wenn HO zutritt.

Als Prototyp der Alkaloide kann man demnach das Ammoniak betrachten. — Wie man nun im Ammoniak (NH_3) ein Radical annehmen kann, z. B. (NH_2) H oder (H_3) N, so kann man diefs, soferne man damit etwas glaubt erreichen zu können, auch bei den Alkaloiden thun. Man kann also z. B. das Anilin als die Stickstoffverbindung des Radicals C_{12} H_7 betrachten und (C_{12} H_7) N schreiben etc., dem steht weiter Nichts im Wege, als dafs diese Annahme eine rein willkürliche und durch keine sonstigen Verbindungen gestützte ist. Vielleicht liegt aber diefs wiederum nur daran, dafs wir die den Stickstoffverbindungen entsprechenden Sauerstoff-, Chlor- etc. Verbindungen der Radicale noch nicht kennen.

Das Ammoniak und die Alkaloide nun mag man betrachten wie man will, soviel scheint gewifs, dafs in ihren Salzen andere Radicale anzunehmen sind, als in den Verbindungen selbst. Radicale, welche entstehen, indem Wasserstoff zu den Elementen des Ammoniaks oder Alkaloids tritt. Diese Ansicht wird bei den Ammoniaksalzen von den meisten Chemikern mit Berzelius angenommen; diejenigen, welche sie annehmen, müssen, wenn sie nicht alle Consequenz ganz und gar vernachlässigen wollen, ein Gleiches bei den Alkaloiden thun.

Analog dem Namen und der Betrachtungsweise des Salmiaks NH_4, Cl = Chlorammonium und des NH_4 O, SO_3 = schwefelsaures Ammoniumoxyd, müssen wir alsdann auch das jetzige

salzsaure und schwefelsaure Anilin, Chloranilium und schwefelsaures Aniliumoxyd im Systeme nennen und $(C_{12}\ H_8\ N)$ Cl und $(C_{12}\ H_8\ N)$ O, SO_3 schreiben, — desgleichen Chlormorphium, — salpetersaures Nitrostrychniumoxyd, — Nitrochiniumplatinchlorid etc. — Auf diese Betrachtungsweise, welche bereits Regnault *) vorgeschlagen hat, glaubte ich bei dieser Gelegenheit auf's Neue aufmerksam machen zu müssen.

Mögen immerhin die in dieser Abhandlung vorgeschlagenen neuen Namen zu umständlich oder schlecht klingend befunden werden, es ist diefs unwesentlich, man kann sie ändern. Die Hauptsache ist Klarheit der Begriffe und Consequenz in der theoretischen Darstellung. Und in dieser Hinsicht sehe ich unparteiischer Prüfung der gemachten Vorschläge ruhig entgegen.

Ueber das specifische Gewicht des Albumins, Muskelfibrins, der Blutkörperchen und Sehnen,

von *C. Schmidt.*

Dr. med. et phil., Privatdocent zu Dorpat.

Bekanntlich sind die Ansichten über die wahre Constitution des Albumins, Fibrins, Caseïns einerseits, der Leim gebenden Gewebe andererseits, getheilt. Liebig **) hielt die constante Gegenwart gewisser Salze, deren einige, das Natronphosphat und der phosphorsaure Kalk nämlich, beständige Begleiter jener Stoffe sind, sowie eine verschiedene Condensation der zusammengetretenen C, H, O, N Molecüle, wie in den Cyansäuren, für die wahrscheinliche Ursache ihrer physikalischen Differenzen.

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXVI S. 39.

**) Thierchemie 3te Auflage S. 96.

Mulder*) setzt diese Verschiedenheit bei annähernd gleichem gegenseitigem Verhältnifs von C, H, N, O in die verschiedenen Gehalt an Schwefel und Phosphor, den er sogar mit besonderer Genauigkeit auf Atomzahlen berechnete. Dumas**) u. A. wollen Verschiedenheiten der Elementzusammensetzung durch die Analyse selbst ermittelt haben; diese Unterschiede sind aber so gering, dafs sie innerhalb der Fehlergrenzen liegen, die einerseits die Untersuchungsmethode selbst, andrerseits die nicht völlige anatomische Reinheit des Materials treffen.

Folgende, mit grofser Sorgfalt und möglichst anatomisch reinem Material ausgeführte *Dichtigkeitsbestimmungen*, bieten einen Versuch zur experimentellen Entscheidung der Frage.

Ist in der That eine verschiedene Condensation der constituirenden Elemente vorhanden, so müssen gleiche Volume verschiedenes Gewicht besitzen, ihre Atomvolume müssen verschieden seyn. Da die relativ gleiche Aequivalentenzahl ermittelt ist, so mufs uns das specifische Gewicht über den *Grad der Condensation* Auskunft geben; die *Condensationsexponenten* (specifischen Volume, Kopp) müssen *Multipla des die geringste Dichtigkeit zeigenden Stoffs* seyn.

Mulder***) hat einige Verbindungen von Albuminaten und leimgebendem Gewebe mit chloriger Säure und Gerbsäure untersucht, die sicherere Anhaltspunkte in Betreff der Constitution dieser Stoffe gewähren würden, wenn man im Stande wäre, sich für eine derselben zu entscheiden.

Nehmen wir an, dafs C, H, N und O mit *demselben* specifischen Volum in diese Verbindungen eingehen, so wird das

---

*) Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie, deutsch von Moleschott, Heidelberg 1845, S. 316 ff.

**) Annal. de Chim. et Phys. sér. 3. T. VI p. 385 ff.

***) Bulletin des sciences physiques et naturelles in Néerlande 1839 an verschiedenen Stellen.

specifische Gewicht direct proportional dem Atomgewicht seyn müssen; wir sind also durch Bestimmung des ersteren in den Stand gesetzt, letzteres direct zu ermitteln, oder das anderweitig ermittelte zu controlliren. Diese Voraussetzung ist aber im höchsten Grade wahrscheinlich; das specifische Gewicht des Eiweifses, Muskelfibrins und leimgebenden Gewebes stimmt mit demselben überein. Da das specifische Gewicht des reinen Blutfarbstoffs nicht bekannt ist, konnte ich das des Albumin ähnlichen Bestandtheils der Blutkörperchen (Globulin) nicht erörtern. Mit der Isolirung dieser Stoffe und Fortsetzung dieser Untersuchung in Betreff der Horn- und Epithelialstoffe, des Chitins, der Ascidiencellulose, Pflanzencellulose, Stärkmehls u. A. m. beschäftigt, hoffe ich bald darauf zurückzukommen, ziehe es indefs vor, da die anatomische wie chemische Reindarstellung dieser Substanzen sehr zeitraubend ist und man sie unmöglich bei Allen gleichzeitig unternehmen kann, die Resultate nach und nach mitzutheilen.

Nach mehreren Versuchen über die zweckmäfsigste Methode dieser Bestimmungen, kam ich auf ein einfaches Verfahren zurück, dessen sich im Wesentlichen Schübler und Kapf*) schon vor vierzehn Jahren zur Bestimmung der Dichtigkeit verschiedener Organtheile und thierischer Substanzen bedienten; eine Untersuchungsreihe, die, so verdienstlich sie ist, doch für den gegenwärtigen Zweck nicht die erforderliche Genauigkeit besitzt, sich auch meist auf frische, wasserhaltige Gewebe und Secrete bezieht.

Ein kleiner, 28 — 30 Grm. fassender Ballon mit genau aufgeschliffenem Glasplättchen, 4 — 5 Grammen wiegend, wurde

---

*) „Untersuchungen über das specifische Gewicht thierischer Substanzen. Eine Inauguraldissertation, welche unter dem Präsidium von Prof. Dr. Schübler P. Kapf aus Brackenheim, zur Erlangung der Doctorwürde in der Medicin, der öffentlichen Prüfung vorlegte. Tübingen im März 1833" im Auszuge Erdmann's Journal Bd. XIV S. 89 ff.

leer, dann mit, bei 100° sorgfältig getrockneter, Substanz gewogen, die Flüssigkeit, in der das specifische Gewicht ermittelt werden sollte, darüber gegossen, so daſs das Gefäſs bis zu ²/₃ seines Inhalts erfüllt war, unter die Luftpumpe gebracht und sehr sorgfältig evacuirt. Das Evacuiren wurde stoſsweise so lange fortgesetzt, bis sich durchaus keine Luftblasen mehr entwickelten, dann das Glas mit der Flüssigkeit gefüllt, die Temperatur bestimmt und gewogen. Ein für allemal war vorher das Gewicht des den Ballon bei bestimmter Temperatur erfüllenden Volums Wasser ermittelt worden.

Ist nun:

a) das Gewicht des mit der Flüssigkeit erfüllten Ballons,

b) das der Substanz (bei 100° getrockneten Fibrins etc.) in Luft,

c) das derselben Substanz im mit Flüssigkeit erfüllten Ballon, so ist

$(a + b) - c$ die Menge der durch's Fibrin etc. verdrängten Flüssigkeit, mithin

$\frac{b}{(a+b)-c}$ das gesuchte specifische Gewicht.

All' diese Stoffe enthalten aber eine gewisse Menge feuerbeständiger Bestandtheile; ich habe sie durch folgende, sehr einfache Gleichung eliminirt.

Ist α die gewogene Quantität Substanz, α' deren specifisches Gewicht $\left(=\frac{b}{(a+b)-c}\right)$, β die darin enthaltene, durch einen besondern Versuch bestimmte Quantität feuerbeständiger Verbindungen, β' deren specifisches Gewicht, so ergiebt sich die gesuchte Dichtigkeit π der aschenfreien Substanz $(\alpha-\beta)$ aus

$$\alpha\alpha' = \beta\beta' + (\alpha - \beta)\,\pi$$

$$\pi = \frac{\alpha\alpha' - \beta\beta'}{\alpha - \beta}$$

Da ich das specifische Gewicht der Asche, der geringen Menge halber, nicht direct ermitteln konnte, so bestimmte ich die Hauptbestandtheile derselben und berechnete ersteres aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung. Gesetzt also, die Untersuchung ergäbe in 100 Theilen Asche, deren specifisches Gewicht β' gesucht wird, 70 Thl. Chlornatrium von 2,1 specifischem Gewicht und 30 Thl. phosphorsauren Kalk, dessen Dichtigkeit = 2,7, so wäre die des Ganzen:

$$\beta' = \frac{70 \,.\, 2{,}1 + 30 \,.\, 2{,}7}{100}$$

Das *Eiweifs* war frisches, von den Chalazen sorgfältig getrenntes Hühnereiweifs, über Schwefelsäure im Vacuo eingetrocknet und als höchst feines Pulver mit Alkohol und Aether erschöpft.

Die *Blutkörperchen* waren durch sofortiges Vermischen des defibrinirten Blutes (Kalbsblut) mit dem zehnfachen Volum Salzwasser vom specifischen Gewicht des Serums (1,050) in der Kälte, Abgiefsen der Flüssigkeit von den nach 12 — 18 Stunden gesenkten Blutkörperchen, abermaliges Mengen mit dem zehnfachen Volum Salzwasser und acht- bis zehnmalige Wiederholung dieser Operation, bis die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, keine Spur Trübung zeigte, Entfernung des Salzwassers durch mehrmaliges Ausziehen mit Alkohol, endlich Erschöpfen mit Aether, histologisch wie chemisch vollkommen rein dargestellt. Durch genaue tägliche mikroscopische Untersuchung und mikrometrische Messung überzeugte ich mich, dafs die Form derselben und ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften bis zum Moment des Alkoholzusatzes *vollkommen unverändert* geblieben.

Das *Muskelfibrin* rührte vom Bauch des grofsen Brustmuskels eines frisch getödteten Hundes her; ich präparirte es mit der gröfsten Sorgfalt unter der Loupe so heraus, dafs sich das Verhältnifs der feinsten daran gebliebenen Bindegewebsscheiden zum

Fibrin bei späterem Durchmustern unter stärkerer Vergröfserung (120fach linear) wie höchstens 1 : 300 erwies.

Die *Sehnen* stammten aus der Achillessehne, den Sehnen der beiden m. m. Tibiales und der Beuger und Strecker der Extremitäten. Beide, Muskel und Sehnen wurden sehr fein zerschnitten in kaltem Wasser, unter beständiger Erneuerung bis zur vollständigen Entfärbung der ersteren macerirt und mit Alkohol und Aether erschöpft.

Der Berechnung liegen die Ausdehnungscoëfficienten des Wassers = 0,000466 und des Terpentinöls = 0,00070 für 1° C. nach Dalton zu Grunde.

Gewicht des Ballons mit Luft = 4,7525 Grm. mit Wasser bei 20° C. = 31,2815, mit Terpentinöl = 27,765. Corrigirte Werthe für 18° C., bei welcher Temperatur sämmtliche spätere Bestimmungen gemacht wurden : Ballon mit Wasser = 31,3089, mit Terpentinöl = 29,216; demnach Dichtigkeit des Terpentinöls bei 18° C. = 0,86776.

Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff sind für diese Bestimmungen zu flüchtig, sie verdampfen beim raschen Evacuiren im Moment; fette Oele sind zu zäh und dick, sie lassen im Vacuo die Luftblasen nicht vollständig entweichen, Wasser macht sie stark aufquellen, oder löst sie gar vollständig; ich habe mich daher überall und mit dem besten Erfolge des Terpentinöls als Medium der Dichtigkeitsermittelung bedient.

I. *Blutkörperchen.*

Ballon mit Luft = 4,7525; mit Blutkörperchen = 9,386, mit Blutkörperchen und Terpentinöl = 29,216; Temperatur 18° C.

0,3835 Grm. Blutkörperchen gaben 0,0050 Grm. Asche = 1,305 pC.

0,0595 Grm. dieser Asche enthalten 0,0053 Grm. phosphorsauren Kalk, entsprechend 0,0542 Grm. Eisenoxyd.

9,54 pC. Kalkphosphat von 2,7 specifischem Gewicht und 90,46 pC. Eisenoxyd von 5,23 specifischem Gewicht geben 100 pC. Asche von 4,21 specifischem Gewicht.

Demnach specifisches Gewicht der $Fe_2\ O_3$ und PO_5 3 CaO haltigen Blutkörperchen = 1,2507.

Demnach specifisches Gewicht der $Fe_2\ O_3$ und PO_5 3 CaO freien Blutkörperchen = 1,2090.

II. *Muskelfibrin.*

Ballon mit Luft = 5,1385, mit Wasser von 18° C. = 30,3154, mit Muskelfibrin 8,4055, mit Muskelfibrin und Terpentinöl = 28,044 Lufttemperatur 18° C.

0,3700 Grm. Muskelfibrin gaben 0,004 Grm. Asche = 1,08 pC. reinen phosphorsauren Kalk, dessen specifisches Gewicht = 2,7; mithin

spec. Gew. des PO_5 3 CaO haltigen Muskelfibrins = 1,2833
„ „ „ „ „ freien „ = 1,2678.

III. *Albumin* (lösliche Modification des Hühnereies).

Ballon mit Luft = 4,283, mit Wasser von 18° C. = 29,9479, mit Eiweifs = 10,635, mit Eiweifs und Terpentinöl = 28,7125. Temperatur während des Versuchs 18° C.

0,508 Grm. Eiweifs gaben 0,0260 Grm. Asche = 5,12 pC., wovon 0,0065 in Wasser unlöslich (Kalkphosphat). Der lösliche Theil enthält dreibasisches Natronphosphat und Chlornatrium im approximativen Verhältnifs von 2 : 3, demnach

3,84 pC. lösliche Salze, deren specifisches Gewicht 2,1 ⎫
1,28 „ unlösliche „ „ „ „ 2,7 ⎭ =
5,12 feuerbeständige Bestandtheile, deren specifisches Gewicht = 2,29, mithin :

Dichtigkeit des salzhaltigen Eiweifses = 1,3144
„ „ reinen Albumins = 1,2617.

IV. *Sehnen.*

Ballon mit Luft = 3,979, mit Wasser von 18° C. = 27,1941, mit Sehnen = 7,3565, mit Sehnen und Terpentinöl = 25,249. Temperatur während des Versuchs 18° C.

0,5515 Grm. Sehnen gaben 0,0020 Grm. weifser, sehr lockerer Asche = 0,36 pC., aus reinem Kalkphosphat (2,7 specifischen Gewichts) bestehend, mithin:

Dichtigkeit der kalkphosphathaltigen Sehnen = 1,3011
" des reinen Collagens = 1,2960.

Das specifische Gewicht, wie der Condensationsexponent (specifisches Volum) des *Muskelfibrins* ist dem des *Albumins* gleich, das unbedeutende Mehrgewicht des ersteren entspricht genau der geringen Quantität darangebliebener Bindegewebsscheiden.

Mulder berechnet aus der Verbindung mit Schwefelsäure*) und bald darauf aus der mit chloriger Säure**) die Formel seines sogenannten Proteïns = C_{40} H_{31} N_5 O_{12}, wozu im Hühnereiweifs noch $^1/_{10}$ Aeq. Schwefel und Phosphor kommen würden, deren Einflufs auf's specifische Volum indefs sehr unbedeutend ist.

Das specifische Volum des reinen Albumins, das Wasserstoffäquivalent = 1 gesetzt, ist = $\frac{442}{1,2617}$ = 350,3.

Mulder leitet aus der Verbindung von Gerbsäure oder chloriger Säure mit Leim***) für letzteren die Formel: C_{13} H_{10} N_2 O_5 ab, erhielt indefs mit beiden erstgenannten Stoffen

*) Bulletin en Néerlande 1839 pag. 2.

**) a. a. O. pag. 397 ff.

***) Ebendaselbst pag. 23.

3 (C_{15} H_{10} N_2 O_5) auf 2 Aeq. Gerbsäure oder chloriger Säure; der wahrscheinlichere Ausdruck für die Constitution des Leims und Collagens dürfte also = C_{30} H_{30} N_6 O_{15} seyn.

Das specifische Volum ergiebt sich $= \frac{468}{1,296} = 361,1$, eine Uebereinstimmung mit dem Condensationsexponenten des Albumins, die unmöglich rein zufällig seyn kann.

Muskelfibrin und *Albumin* sind jedenfalls *identisch*, letzteres im isolirten Zustande unlöslich, wird durch basisches Natron, mitunter auch Kalkphosphat, freies Natron *) und Kalk **) gelöst, in Circulation gesetzt, oder im Oviduct der Vögel und Amphibien, den Fallopischen Röhren der Säuger um den Dotter abgelagert, hier übrigens gröfstentheils im unlöslichen (reinen) Zustande.

Dagegen scheint das Albuminat der *Blutkörperchen* eine wesentlich verschiedene Constitution zu besitzen. Der Unterschied der Dichtigkeit, wie des specifischen Volums, ist zu bedeutend, als dafs er auf Rechnung des Hämatins allein gesetzt werden könnte.

Simon hält das sogenannte Globulin für identisch mit *Casein* ***), dessen *complexe* Natur Schlofsberger †) kürzlich in dem aus Kuhmilch erhaltenen Käsestoff nachgewiesen. Bei Untersuchung eines sehr albuminösen Harns in Bright'scher

---

*) Vergl. Wright, the Physiology and Pathology of the Saliva, London 1842—44 in der Einleitung.

**) Bei wirbellosen Thieren, namentlich Mollusken (Unia, Anodonta) ganz evident, vergl. meine Untersuchung des Blutes dieser Thiere „Zur vergleichenden Physiologie etc.“ Braunschweig 1845 pag. 56 und diese Annal. Bd. LIV S. 316.

***) Medicinische Chemie Bd. I pag 81 ff.

†) Diese Annal., Aprilheft 1846.

Nierendegeneration, der nur ungefähr die Hälfte seines Albuminatgehalts in Form von coagulirendem Eiweifs, die andere beim Sieden gelöst behielt, sich beim Abdampfen des Filtrats mit durchsichtigen Häuten überzog, ohne sich zu trüben, nach dem Eintrocknen in Wasser löslich erschien und beim Versetzen mit Laab und Milchzucker in der Brütwärme coagulirte, also ganz evident zur Hälfte *Casein* enthielt, gelangte ich zu ähnlichen Resultaten, konnte sie aber Mangels an Material halber nicht weiter verfolgen. Da Schlofsberger sich mit dem Gegenstande specieller beschäftigt, will ich seiner Untersuchung nicht vorgreifen und die Dichtigkeitsbestimmung des schwefelfreien, wie des schwefelhaltigen Bestandtheils des Käsestoffs der Milch später vornehmen.

In Betreff des sogenannten Globulins wird seine Isolirung und die Dichtigkeitsermittelung des Hämatins, womit ich eben beschäftigt bin, die Frage binnen kurzem entscheiden.

Ueber die Zusammensetzung der Blutkörperchen und die Ermittelung der Blutmischung aus dem specifischen Gewicht;

von *Demselben.*

So viel ich weifs, hat man sich bisher nicht bemüht, die Blutkörperchen *ohne Structurveränderung* für die chemische Untersuchung zu isoliren. Nach der im vorigen Aufsatz beschriebenen Methode läfst sich diefs sehr leicht und einfach bewerkstelligen; man hat nur für möglichst niedrige Temperatur

Sorge zu tragen, im Sommer also die Gefäfse mit Eis zu umgeben und sich des Eiswassers zum Darstellen der Salzlösung zu bedienen.

Aus folgenden, auch bereits im Vorhergehenden erwähnten Daten ergiebt sich die Zusammensetzung der reinen Blutkörperchen auf sehr einfache Weise :

0,3835 Grm. Blutkörperchen gaben 0,0050 Grm. Asche = 1,305 pC.

0,0595 Grm. dieses letzteren besonders dargestellten, sehr lockeren, rothen, feuerbeständigen Rückstandes, in Salzsäure gelöst, mit einem Ueberschufs von essigsaurem Ammoniak versetzt und nach dem Abfiltriren des geringen Eisenphosphatniederschlages durch Ammoniakoxalat vom Kalkgehalt befreit, gaben 0,0050 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,0053 phosphorsaurem Kalk, der als solcher offenbar mit dem Albuminat der Blutkörperchen (Globulin) verbunden gewesen.

100 Theile reiner wasserfreier Blutkörperchen enthalten mithin 1,179 pC. Eisenoxyd und 0,126 pC. Kalkphosphat.

Mulder*) fand als Mittel mehrerer Analysen den Eisengehalt des reinen Blutfarbstoffs entsprechend 9,5 Eisenoxyd. Diefs zum Grunde gelegt, bestehen die reinen Blutkörperchen aus:

12,41 pC. Hämatin
87,59 » Albuminat (Globulin),

letzteres (nach Analogie der Amphibien wahrscheinlich auch bei den Säugern; man mag auch sonst mit Recht den Gebrauch der Analogieen noch so sehr beschränken), Hüllen und Kerne, ersteres den Inhalt der Blutzelle bildend, in demselben gelöst, nur in alkalischen Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht des Serums unlöslich.

---

*) Bulletin etc. 1839 pag. 74.

Mit Zugrundelegung obiger Dichtigkeitsbestimmungen des salzhaltigen Albumins und der Blutkörperchen, würde sich, bei Abwesenheit des Fettes, der *absolute Gehalt des Bluts an letzteren* sehr einfach aus der *Ermittelung des specifischen Gewichts des Serums* und *defibrinirten Bluts* mittelst folgender höchst einfachen Gleichungen ergeben:

Das absolute Gewicht des mit Wasser erfüllten Gefäfses sey p, das des mit Serum gefüllten = p′, das specifische Gewicht des Albumins = a′, so ist das absolute Gewicht a des im Serum gelösten Albumins:

$$a = \frac{a'(p-p')}{1-a'};$$

es sey ferner das specifische Gewicht des mit defibrinirtem Blut gefüllten Gefäfses = p″, das der reinen Blutkörperchen = b′ so ist das absolute Gewicht b der letzteren:

$$b = \frac{b'(p'-p'')}{1-b}.$$

Die Schwankungen im Fettgehalt, die nicht ein für allemal als constante eingeführt werden können, machen die Bestimmung unsicher; doch kann sie für diagnostisch-klinische Zwecke, wo es auf rasche, wenn auch nur approximative Resultate bei möglichst einfachen Manipulationen ankommt, nützlich seyn. Dafs sich der procentische Gehalt des Bluts für diese Zwecke sehr einfach ein für allemal in tabellarischer Form berechnen läfst, so dafs ein paar in wenigen Augenblicken ausgeführte Bestimmungen mit der Aräometerspindel sofort die entsprechende Blutmischung ergeben, bedarf kaum besonderer Erwähnung.

Gährungsversuche;

von *Demselben.*

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

In Betreff der *Gährung*, namentlich der des *Harnstoffs* gegenüber dem *Zerfallen des Zuckers*, bin ich bis jetzt zu folgenden allgemeinen Resultaten gelangt :

1) *Harnstoff* mit Hefe zusammengebracht, zerfällt sofort in $\ddot{C}$ und N H_3.

2) Harnstoff mit Hefe und wenig Zucker wird erst *nach* der Zersetzung des Zuckers zersetzt, so dafs bei Ueberschufs von Zucker nach 4 — 5 Tagen noch fast gar keine Zersetzung erfolgt. Es giebt ein bestimmtes Verhältnifs zwischen Hefe und Zucker, das wir den Gleichgewichtspunkt nennen könnten, wird der Zucker vermehrt, so ist der Harnstoff *vor Zersetzung gesichert*, wird er vermindert, so wird er proportional dem Hefeüberschufs langsamer oder rascher zersetzt.

3) Eine gewisse Menge Hefe zersetzt nur eine gewisse Menge Harnstoff; läfst man nämlich 1 C.C. Hefe mit z. B. 100 C.C. Wasser und 0,1 Grm. Harnstoff in einem, 1,0 Grm. in einem zweiten Cylinder acht Tage stehen, so erhält man aus dem Filtrat mit phosphorsaurer Magnesia gleich viel phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Ich stellte die Versuche 2 auch so an, dafs ich gleiche Volume Hefe und Wasser mit 1 Zucker und 5 Harnstoff, oder umgekehrt nebeneinander und als 3 Controllen dieselben Volume Hefe und Wasser für sich und mit Zuckerüberschufs oder Mangel, im Ganzen also 5 Cylinder gleich lange stehen liefs, filtrirte, falls sie sauer waren, vor dem Filtriren mit Magnesiahydrat neutralisirte und den Ammoniakgehalt des Filtrats durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia bestimmte.

(Platin ist unsicher, da der niederfallende Platinsalmiak unrein ist, und nicht, wie das Tripelphosphat, geglüht werden kann).

4) Pilze sind für die Harnstoffgährung aber nicht nothwendig; eine Leimlösung mit Harnstoff, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia versetzt, filtrirt und in einem Kolben zur Tödtung etwaiger Pilze oder Infusorien ½ Stunde gekocht, wurde acht Tage lang bei gleicher Wärme erhalten und fortwährend ein Luftstrom darüber geleitet, der durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat strich, gab genau dieselbe Menge phosphorsaure Ammoniakmagnesia, als dieselbe Quantität ohne durch Schwefelsäure streichende, also Infusorien oder Pilzkeime (?) haltende Luft.

5) *Pilze* sind auch für die Zuckergährung *nicht* das primum movens; mit Wasser zerstofsene Mandeln (Mandelmilch) auf ein genäfstes Filtrum gebracht, lassen sich klar und wasserhell filtriren. Diefs Filtrat mit *Harnstoff* versetzt, bildet schon in 3 — 4 Stunden eine bedeutende Menge $\ddot{C}\,N\,H_3$; ja, versetzt man das Filtrat sofort mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,\dot{N}a$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}\,\dot{M}g$, so sieht man schon nach 1¼ Stunde die ersten Tripelphosphatkrystalle sich an die geriebenen Stellen des Glases setzen.

Versetzt man diese klare Emulsin- (wohl richtiger Caseïn + Emulsin?) Lösung mit Traubenzucker, so beginnt schon nach vier Stunden, deutlicher nach acht bis zwölf Stunden, eine deutliche Kohlenssäureentwickelung; in der Flüssigkeit ist im ersten Augenblick, wo man beim Erwärmen Gasblasen entweichen sieht, gar keine, nach acht Stunden, wo diese sich entwickeln, nur eine unbedeutende Trübung wahrnehmbar, beim genauesten Durchsuchen mit dem Mikroscop findet man nichts als freie Fetttröpfchen mit einigen amorphen hin und wieder zerstreuten Fetzen des zerrissenen Parenchyms der Mandel.

Nach 24 Stunden erst wird der Niederschlag und die Trübung, während die Gährung schon im vollen Gange ist, stärker, man sieht eine Masse höchst feiner, durch Jod intensiv gebräunter

Albuminatpartikelchen mit jenen Fetttröpfchen zu einem höchst feinkörnigen Magma vereinigt, indem aber selbst jetzt noch *keine Spur einer Hefenzelle* wahrnehmbar ist; diese Moleeüle sind kleiner, als $^1/_{2000}'''$, die Hefenzelle hat $^1/_{300}''' - {}^1/_{200}'''$ Durchmesser. Erst nach 36 — 48 Stunden findet man die ersten Exemplare der letzten, die sich nun sehr rasch vermehren, die bekannten Sprossen treiben und sich zu Fadenalgen oder Pilzen, den bekannten Rosenkränzen vereinigen. Läſst man diese sich vollständig ausbilden, d. h. überläſst man die zuckerhaltige Flüssigkeit sich selbst, bis die Gährung aufhört und noch 8 — 14 Tage darüber, so nimmt die Wucherung dieser bekannten Zellenaggregate immer mehr zu, man bemerkt keine Spur einer Fäulniſs, das Fluidum behält den angenehmen Obstmostgeruch, den es im Anfang der Gährung hatte; $\overline{A}\,\dot{Pb}$ bewirkt keine Spur von schwarzem $S\,Pb$ Niederschlage, aber die *ausgewachsenen* Pilze in *frische* Traubenzuckerlösung gebracht, *darin trefflich fortwuchernd*, erzeugen *keine* oder nur *eine sehr schwache*, bald *aufhörende* Gährung!

Das *Wachsthum* dieser Pilze ist mithin *nicht* das *primum movens* der Gährung, sondern ein *secundäres* Phänomen, indem die bei dem Zerfallen des Zuckers gebildeten Stoffe der Zellbildung die nöthigen Elemente liefern.

Einige Zahlendata zu Nr. II. In drei Gläsern wurden folgende Gemenge nebeneinanderstehend sich selbst bei 18—20° C. acht Tage überlassen, filtrirt, der Heferückstand auf dem gewogenen Filter gewogen, das Filtrat mit phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia versetzt, die niederfallende phosphorsaure Ammoniak-Magnesia getrocknet, geglüht und gewogen. Es enthielten:

I. 5 CC. Hefe 100 CC. HO und 1 Grm. Harnstoff.

II. » „ » » „ » 1 Grm. Harnstoff 1,3 Grm. Zucker.

III. » » „ » „ „ 3 » Zucker.

IV. » » „ mit 100 Thl. Wasser verdünnt, rasch filtrirt.

Nr. I. gab Hefenrückstand = 0,3895, das Filtrat phosphorsaure Magnesia geglüht = 0,202.

Nr. II. gab Hefenrückstand = 0,655, das Filtrat phosphorsaure Magnesia geglüht = 0,103.

Nr. III. gab Hefenrückstand = 0,628, das Filtrat phosphorsaure Magnesia geglüht = 0,098.

Nr. IV gab 0,410 trocknen Hefenrückstand.

An diesen Resultaten ist :

6) die *Vermehrung* des Hefen*rückstandes* bei den mit *Zucker* in Berührung gewesenen Hefen auffallend, sey es nun mit oder ohne Harnstoff, der überhaupt den Verlauf der Gährung nicht im mindesten beeinträchtigt. Der Stickstoffgehalt beider, der mit und ohne Zucker gestandenen, erschien ziemlich gleich (10 pC.), der der frischen etwas höher (11,1 pC.), es mufs also offenbar eine Vermehrung der Hefen*cellulose* und zwar höchst wahrscheinlich *auf Kosten des Zuckers* Statt gefunden haben, was das treffliche Fortvegetiren der auswachsenden Zellen in frischem Zuckerwasser, ohne Gährung zu veranlassen, auch sehr gut erklärt.

7) Muskel, Leim, Hefe etc. im höchsten Grade putrid und stinkend, verlieren sofort, in Zuckerwasser (1 Zucker und 4 Wasser) gebracht, alle Fäulnifserscheinungen, es tritt nach einigen Stunden lebhafte Gährung ein, es bilden sich Hefenzellen und das Fluidum riecht angenehm mostartig, man erhält bei der Destillation reichlich Alkohol. *Vergebens* suchte ich bis jetzt *Mannit* im Rückstande, diese Art der Gährung, wie sie schon Colin *) sehr richtig schildert.

8) Der Lüdersdorff'sche Versuch **), die Hefenzellen zu zermalmen, ist, so sinnreich und schlagend er *scheint*, keineswegs beweisend, da durch den Act des Zermalmens, auf den ich bei 1 Grm. Hefe nicht weniger als 6 Stunden Zeit gebrauchte,

*) Annal. d. Chim. et de Phys. 1825, Tom. XXV, pag. 133 ff.

**) Poggendorff's Annal. 1846, Bd. LXVII, S. 409.

eine eben so lange aufserordentlich innige Mengung des stickstoffhaltigen Zellinhalts mit der Atmosphäre, d. h. dem Sauerstoff Statt findet, während die in dünner Schicht mit Wasser befeuchteten Hefenzellen durch die unversehrte Zellwand hindurch nur verhältnifsmäfsig sehr unbedeutenden Sauerstoffzutritt gestattet. Die Unstatthaftigkeit dieses Versuchs, die Frage durch Elimination des einen Factors, der *Form*, zu entscheiden, zeigt folgender sehr einfache Gegenversuch. Bliebe die chemische Zusammensetzung bei diesem Zermalmen dieselbe, so wäre es ganz evident, dafs eben die Zellbildung, und *nur* diese, *nicht* die chemische Action oder Uebertragung einer bestimmten Bewegung der Molecüle, das Bedingende der Gährung sey. Die Ammoniakbildung giebt uns eben den directen Maafsstab für die fortschreitende Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen, sie ist ihr direct proportional, bleibt also der Ammoniakgehalt der zermalmten und der unzermalmten Hefe derselbe, so war eine bedeutendere Zersetzung mindestens unwahrscheinlich.

I. 1 Grm. Hefe sechs Stunden hindurch flach mit Wasser befeuchtet;

II. 1 Grm. Hefe sechs Stunden auf der mattgeschliffenen Glasplatte mit gläsernem Läufer möglichst zermalmt, wurden mit gleich viel Wasser versetzt, filtrirt und die Filtrate mit gleich viel phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia versetzt; der nach vier Stunden gesammelte Niederschlag von Tripelphosphatkrystallen betrug nach dem Glühen :

von Nr. I. 0,013
» „ II. 0,056 phosphorsaure Magnesia;

also mehr als das vierfache der unzermalmten; ich glaube der Beweis ist schlagend genug.

Mir scheint somit, namentlich durch die Beobachtungen an der filtrirten Pflanzencaseïn- oder Emulsinlösung die *chemische* Theorie vorläufig erwiesen, und es handelt sich darum, die bestimmte Art dieser Umsetzung, namentlich die Zwischenproducte

der verschiedenen Gährungsacte genauer zu ermitteln. Dafs ein bestimmtes Hefenquantum nur eine gewisse Zuckermenge zur Zersetzung disponirt, ist längst bekannt, dasselbe stellt sich für den Harnstoff durch folgende Versuche heraus :

I. 0,5 Grm. Harnstoff mit 1 Grm. Hefe und 50 CC. Wasser sich selbst vier Wochen hindurch überlassen, wurden filtrirt, die geglühte phosphorsaure Magnesia betrug 0,480 Grm., also kaum die Hälfte der bei vollendetem Zerfallen zu erhaltenden.

II. 0,1 Grm. Harnstoff, 1 Grm. Hefe, 50 CC. Wasser, gaben in derselben Zeit 0,291 Grm. phosphorsaure Magnesia und

III. 1 Grm. Hefe, 50 CC. Wasserstoff zur Controlle für sich in derselben Zeit 0,076 phosphorsaure Magnesia.

Diefs bei I. und II. in Abzug gebracht, liefert also :

Nr. I. 80,8 pC., Nr. II. 215 pC., d. h. beinahe *dreimal* so viel Ammoniak als Nr. I. in derselben Zeit.

Für Amygdalin, Asparagin etc. dürften ähnliche Verhältnisse zu statuiren seyn.

Ich halte die Gährung ähnlich der Aetherbildung für einen Procefs, in dem sich eine oder mehrere im Entstehungsmoment wieder in Alkohol und Kohlensäure zerfallende Verbindungen von einem Hefenbestandtheil mit den Elementen des Traubenzuckers bilden, wie die Weinschwefelsäure (saures schwefelsaures Aethyloxyd) während des Aetherbildungsprocesses; diese Zwischenverbindungen wären dann bei den verschiedenen Arten der Gährung auch sehr verschiedener Natur, überall aber kämen erst die *End*producte einer *Reihe von Processen* statt einer einfachen Uebertragung *einer einfachen Bewegung* zu unserer Wahrnehmung.

Nachschrift.

Die Harnstoffversuche haben wiederholt dasselbe Resultat gegeben; von einigen faulenden Stoffen wird Harnstoff, von andern

Zucker zuerst zersetzt. Frische Hefe zersetzt zuerst den Zucker und nur in geringem Grade Harnstoff, nach vierzehntägigem Stehen aber wird der Harnstoff ziemlich rasch zersetzt. Der stickstoffhaltige Zellinhalt der Hefe ist demnach kein Harnstoffferment, desto energicher wirkt der der süfsen Mandeln. Bittermandelmilch zeigt dieselbe Wirkung, aber weit schwächer. Zuckerlösung zu beiden gesetzt, hemmt die Harnstoffgährung nicht und fängt erst nach 24 Stunden an zu gähren. Für Emulsin wäre die Verwandtschaftreihe also : Amygdalin, Harnstoff, Zucker, für den Zellinhalt der Hefenzelle gerade umgekehrt, Zucker, Harnstoff, Amygdalin. Die Gährung tritt übrigens vor dem Entstehen der Zellen ein.

Auch habe ich den Lüdersdorff'schen Versuch mehrmals wiederholt. Mit Zuckerwasser gaben die unzermalmten Hefenzellen Alkohol und Kohlensäure, die zermalmten aber Milchsäure fast ohne Gasentwickelung. Das Zuckerferment ist also durch den freien Zutritt von Sauerstoff in höchst feiner Zertheilung binnen mehreren Stunden des Präparirens mehr oder weniger vollständig in Harnstoff- und Milchsäureferment umgewandelt worden.

Ueber die Darstellung der Milchsäure und Buttersäure;

von Dr. *A. Bensch.*

Bei der Darstellung der Milchsäure nach Gobley *) hat man kein Zeichen, wann der Uebergang des Zuckers in Milchsäure geschehen ist, indem derselbe so viel Wasser anwendet, dafs

*) Journ. de Pharm. et de Chem. 1844.

der gebildete milchsaure Kalk fast ganz in Lösung bleibt, da aber, sobald die Milchsäurebildung vorüber ist, die Bildung von Buttersäure anfängt, so kann es leicht geschehen, dafs man einen grofsen Verlust an Milchsäure erleidet, diefs verhütet man jedoch sicher bei Anwendung einer geringeren Quantität Wasser. Ein Zusatz von Weinsteinsäure zur Zuckerlösung, um den Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen, sowie ein Zusatz von gefaultem Käse, befördert die Bildung von Milchsäure und verhindert die gleichzeitige Bildung gröfserer Quantitäten von Buttersäure.

Der Umstand, dafs die Kalksalze die Abscheidung des sonst so schwerlöslichen Zinksalzes und Eisenoxydulsalzes verhindern, gestattet die Anwendung des Kalksalzes bei der Darstellung der genannten Salze nicht, ich ziehe daher vor, das Kalksalz mit Schwefelsäure zu zersetzen und die Milchsäure an Zinkoxyd zu binden, indem die Reinigung des milchsauren Zinkoxyds, sowie die Abscheidung der Milchsäure aus demselben, keine Schwierigkeiten darbietet.

Die Mischung, deren ich mich bei der Darstellung der Milchsäure bediene, ist im Wesentlichen dieselbe, welche Pelouze und Gélis *) bei Bereitung der Buttersäure anwenden.

Milchsäure.

6 Pfund Rohrzucker, $\frac{1}{2}$ Unze Weinsäure, werden in 26 Pfund siedendem Wasser gelöst, einige Tage bei Seite gestellt, darauf werden der Mischung zwei stinkende alte Käse (Handkäse) von circa 4 Unzen, welche man in 8 Pfund abgerahmter, geronnener saurer Milch vertheilt hatte und 3 Pfund Schlemmkreide zugefügt, an einen warmen Ort gestellt, so dafs die Temperatur der Flüssigkeit 30—35° C. ist. Die Masse wird

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. X, p. 436.

täglich mehrere Male gut umgerührt, nach 8—10 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk. Diesem Brei setzt man 20 Pfund siedendes Wasser und ½ Unze Aetzkalk zu, kocht ½ Stunde und filtrirt durch einen Spitzbeutel. Das Filtrat dampft man zur Syrupsdicke ein, stellt es vier Tage bei Seite, nach welcher Zeit der milchsaure Kalk körnig krystallinisch abgeschieden ist. Der milchsaure Kalk wird abgepreſst, dann mit $^1/_{10}$ seines Gewichts kaltem Wasser durchgerührt, abermals abgepreſst und diese Operation 2—3mal wiederholt.

Den möglichst gut ausgepreſsten milchsauren Kalk löst man in seinem doppelten Gewichte kochendem Wasser und fügt der Lösung auf je 1 Pfund gepreſsten milchsauren Kalk 3½ Unze Schwefelsäure zu, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden. Die heiſse Flüssigkeit filtrirt man sogleich durch einen Spitzbeutel vom Gyps ab und kocht sie mit 1⅜ Pfund kohlensaurem Zinkoxyd auf je 1 Pfund angewandter Schwefelsäure, ¼ Stunde hindurch. Längeres Kochen hat die Bildung eines basischen, sehr schwerlöslichen Salzes zur Folge. Die kochend filtrirte Lauge setzt nach einiger Zeit völlig farbloses milchsaures Zinkoxyd in krystallinischen Krusten ab, die durch Abwaschen mit kaltem Wasser vollkommen frei von Schwefelsäure erhalten werden können.

Die Mutterlauge kocht man nochmals mit dem etwa im Spitzbeutel zurückgebliebenen Salze, oder concentrirt sie durch Abdampfen, sie liefert fast bis zuletzt farbloses, weiſses Zinksalz.

Um die Milchsäure aus dem Zinksalze darzustellen, löse ich dasselbe in 7½ Theilen kochendem Wasser, leite in die heiſse Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoff so lange, bis dieselbe erkaltet und keine Abscheidung von Schwefelzink mehr wahrzunehmen ist. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, dann im Wasserbade bis zur Syrupscon-

sistenz eingedampft. 8 Theile milchsaures Zinkoxyd liefern, so behandelt, 5 Theile syrupdicke, vollkommen reine Milchsäure.

Buttersäure.

Läfst man obiges Gemisch von Zucker, Kreide etc. länger als zehn Tage bei 35° stehen und erneuert das verdunstende Wasser, so wird die Masse wieder dünnflüssiger, es steigen Gasblasen aus der Flüssigkeit auf, nach 5 — 6 Wochen ist die Milchsäure in Buttersäure übergegangen, die Gasentwickelung hört auf. Man mischt nun die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen kaltem Wasser und fügt eine Auflösung von 8 Pfund krystallisirter Soda zu, filtrirt den kohlensauren Kalk ab, wäscht ihn aus, dampft die Flüssigkeit bis auf 10 Pfund ein und vermischt sie vorsichtig mit 5½ Pfund Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden. Es scheidet sich die Buttersäure als eine dunkel gefärbte ölige Schicht auf der Lösung des sauren schwefelsauren Natrons ab und kann mit einem Scheidetrichter leicht getrennt werden. Die Lösung von saurem schwefelsaurem Natron unterwirft man der Destillation, man hat kein Stofsen zu befürchten, das Destillat sättigt man mit kohlensaurem Natron, scheidet die Buttersäure nach dem Eindampfen ebenfalls mit Schwefelsäure ab und rectificirt die rohe Buttersäure, nachdem man auf je 1 Pfund 1 Unze Schwefelsäure zugefügt hat, um die Abscheidung von wasserfreiem Glaubersalz, welches ein heftiges Stofsen verursachen würde, zu verhüten. Die rectificirte verdünnte Buttersäure sättigt man mit geschmolzenem Chlorcalcium, wodurch die Essigsäure geschieden wird, und unterwirft sie einer nochmaligen Destillation. Die zuerst übergehende Quantität ist verdünnte Buttersäure und enthält Spuren von Salzsäure, dann folgt concentrirte Buttersäure, in der Retorte bleibt eine geringe Quantität Chlorcalcium und braun gefärbte Buttersäure.

P e l o u z e und G é l i s destilliren den rohen buttersauren

Kalk mit Salzsäure; diese Operation erfordert sehr grofse Destillirgefäfse, indem ein starkes Schäumen unvermeidlich ist; aufserdem führt diese Methode eine bedeutende Verunreinigung der Buttersäure mit Salzsäure herbei, welche sehr schwer zu trennen ist. Obige Methode macht gröfsere Destillirgefäfse entbehrlich, so wie die Verunreinigung der Buttersäure mit Salzsäure verhütet wird.

Ich erhielt aus 6 Pfund Rohrzucker 28 Unzen reine concentrirte Buttersäure.

Ueber einige dem grünen Magnus'schen Salze isomere Körper;

von Dr. med. *Peyrone.*

(Auszug aus einer der Academie in Turin den 23. Juli 1846 vorgelegten Abhandlung).

In einer früheren Abhandlung *) hatte ich eine vergleichende Untersuchung der isomeren Körper, welche ich kennen lehrte, versprochen.

Die Reagentien, durch welche die Verschiedenheit der dem Magnus'schen Salze isomeren Körper hervortritt, sind schwefligsaures Ammoniak und Salpetersäure. Ich werde hier nur die mit dem schwefligsauren Ammoniak erhaltenen Resultate mittheilen und verspare die anderen auf eine zweite Abhandlung.

Wenn man nahezu gleiche Gewichte des Magnus'schen Salzes und von schwefelsaurem Ammoniak bei der Siedhitze auf einander wirken läfst, so erhält man einen Körper in der Form eines weifsen Pulvers, mit einem Stich in's Grüne, der in Alkohol und kaltem Wasser unlöslich und in kochendem Wasser

*) Diese Annal. Bd. LV Heft 2.

kaum löslich ist. Dieser Körper läfst sich durch folgende Formel darstellen :

$$Pt\ N_2\ H_7\ O_2,\ 2\ SO_2 + 2\ (Pt\ N\ H_3\ O,\ SO_2).$$

Wendet man das schwefligsaure Ammoniak im Ueberschufs an und kocht längere Zeit, so erhält man eine Lösung, die einen in jedem Verhältnifs in Wasser löslichen Körper enthält, durch Alkohol wieder in der Form von ölartigen Tropfen gefällt, die sich auf dem Boden des Gefäfses sammeln und dann eine flüssige klebrige Masse bilden, welche erst fest wird, nachdem sie lange Zeit mit 36grädigem Alkohol in Berührung gewesen.

Dieser Körper, den man auch als letztes Product der Einwirkung von Ammoniak auf eine, bis zur völligen Entfärbung mit schwefliger Säure behandelte, Lösung von Platinchlorid erhält, hat mir nie eine constante Zusammensetzung gezeigt.

Man bemerkt indessen, dafs der zur Fällung des ölartigen Körpers benutzte Alkohol trübe wird und beim ruhigen Stehenlassen eine kleine Menge von weifsen, äufserst kleinen Flocken fallen läfst. Die Formel dieses Körpers ist :

$$Pt\ N_2\ H_7\ O_2,\ 2\ SO_2 + N\ H_4\ O,\ SO_2.$$

Der in Octaëdern krystallisirende orangegelbe isomere Körper wird unter denselben Verhältnissen weit leichter durch schwefligsaures Ammoniak angegriffen, als das grüne Salz, und bildet zwei weifse Körper, deren einer sich als weifser Staub darstellt, ähnlich der gebrannten Magnesia, unlöslich in kaltem Wasser, kaum in warmem, der andere löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser und wird daraus durch Alkohol in Form von ölartigen Tröpfchen gefällt, die im flüssigen Zustand durchsichtig, nachdem sie fest geworden, weifs mit einem Stich in's Blaue sind. Die Resultate der Analyse des ersteren Körpers stimmen mit den bei der Analyse des weifsen, schwachgrünlichen Körpers, der sogleich aus dem M a g n u s'schen Salz entsteht, erhaltenen Zahlen vollkommen überein.

Der zweite Körper hat die Formel :

$$Pt\ N_2\ H_7\ O_2,\ 2\ SO_2 + 2\ (N\ H_4\ O,\ SO_2).$$

Der direct dargestellte gelbe isomere Körper *) und der durch Reduction erhaltene gelbe Körper sind nicht identisch. Nicht nur ihre physikalischen, sondern auch ihre chemischen Eigenschaften sind verschieden. Der erstere Körper verlangt nur etwa 33 Theile siedenden Wassers zur Auflösung, letzterer nahezu 140.

Wendet man gleiche Bedingungen an, d. h. so, dafs der platinhaltige Körper im Ueberschufs ist und man die Mischung gehörig sieden läfst, so verwandelt sich der direct bereitete isomere Körper in einen weifsen, in kleinen Nadeln krystallisirenden Körper, von dem Ansehen eines Fettes und dessen Formel :

$$Pt\ N_2\ H_7\ O_2,\ 2\ SO_2 + 2\ (N\ H_4\ O,\ SO_2) + Pt\ N\ H_3\ Cl + HO.$$

Der durch Reduction dargestellte isomere Körper giebt unter denselben Bedingungen einen in rhombischen, sehr platten Tafeln krystallisirenden Körper, der durchsichtig und farblos ist.

Seine Formel ist :

$$Pt\ N_2\ H_7\ O_2\ 2\ SO_2 + Pt\ N\ H_3\ Cl + 2\ HO.$$

Behandelt man dagegen beide isomere Körper mit einem Ueberschufs von schwefligsaurem Ammoniak, so erhält man ganz verschiedene Resultate. Der erstere giebt so complexe Producte, dafs ich dieselben noch nicht studieren konnte; der andere verwandelt sich durch Reduction ganz in das Salz von Böckmann :

$$Pt\ N_2\ H_7\ O_2,\ 2\ SO_2.$$

Die Chlorverbindungen, welche man durch Behandlung dieser

*) Man erhält diesen Körper in grofser Menge, wenn man Kalilauge in kleinen Portionen in eine Lösung von mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirtem Platinchlorür giefst und eine Temperatur von etwa 13° C. einhält.

isomeren Körper mit Ammoniak erhält, geben unter dem Einflufs von schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte einen in prismatischen vierseitigen Nadeln krystallisirenden Körper, der durchsichtig, kaum in kaltem Wasser löslich ist und in dem 190fachen Gewicht kochenden Wassers sich löst. Dieser Körper hat bei gewöhnlicher Temperatur die Formel :

$$Pt\ N\ H_3\ O,\ SO_2 + Pt\ N_2\ H_6\ O,\ SO_2 + 2\ HO.$$

Dieselben Chlorüre verwandeln sich beim Kochen unter Verlust von Ammoniak in das Salz von Böckmann.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Rippoldsau, im Grofsherzogthum Baden;

von Dr. *Heinrich Will*,

aufserordentlichem Professor an der Universität zu Giefsen.

Wie auf dem übrigen Schwarzwalde, so bilden Granit und Gneis die Hauptgebirgsarten des Kinzigthals *). Von der Oeffnung dieses Thals bei Gengenbach, dessen Boden flach und breit ist, bis nach Hausach herauf, ist Gneis die ausschliefslich herrschende, an den Granit angeschobene Gebirgsart und nur zuweilen durchbrechen Granitkuppen dieselbe. Bei Hausach,

*) Die nachstehenden geognostischen Notizen über die nächsten Umgebungen der Quellen verdanke ich dem kenntnifsreichen Badearzte von Rippoldsau, Hrn. Dr. Sauerbeck, der im Verein mit dem thätigen Badeeigenthümer, Hrn. B. Göringer, keine Anstrengung und kein Opfer scheut, den seit mehr als 300 Jahren bewährten Ruf der Säuerlinge von Rippoldsau zu erhalten und zu heben. Auf den Wunsch des Letzteren habe ich die Analyse der drei Quellen ausgeführt.

wo das Thal sich verengt, ist der Gneis sehr fest und zusammenhaltend, wird aber gegen Wolfach schon etwas seltner, wo der Granit mit Gneis abwechselnd zum Vorschein kommt, während das süddöstlich gegen Hornberg hin auslenkende Gutacher Thal ganz aus Granit besteht. Oberhalb Wolfach theilen sich die beiden Formationen; der Granit zieht sich, gröfstentheils dem Laufe der Kinzig folgend, über Schiltach und Schenkenzell bis Alpirsbach und Wittichen, der Gneis aber folgt der Wolf über Oberwolfach, Schapbach bis nach Rippoldsau, vorzüglich auf der nordwestlichen Seite dieses Thals. Das ganze zwischen der Wolf und der Kinzig bis zu ihrem Zusammenflusse in Gestalt eines Dreiecks eingeschlossene Gebirg besteht ununterbrochen aus Granit, auf dem bei einer gewissen Höhe der Sandstein aufgelagert ist, welche Auflagerung auch auf den übrigen Theilen des Schwarzwaldes beobachtet wird. Nächst Rippoldsau, auf dem linken Ufer der Wolf, tritt besonders der Granit in grofser Mächtigkeit hervor und bildet unterhalb, am sogenannten Burgbache, nackte, schroffe, freistehende Felswände, die aus aufeinandergelagerten Massen bestehen. Das Streichen des Granits, welches sich bei den zu Tage anstehenden Felsmassen gegen den Kniebis zu und am Wege gegen den Burgbach zeigt, ist nördlich, das Fallen aber östlich. Auf den Ablösungsflächen zeigen sich nicht selten zollmächtige Glimmerblättchen, zuweilen, jedoch seltener, wird auch hier der Glimmer durch ein kalkartiges Gestein ersetzt und zwar immer in Gesellschaft von Eisenglanz, der eingesprengt von derbem und krystallinischem Ansehen erscheint. Meistens aber kömmt in dieser Gegend Granit von grobem, ziemlich gleichartigem Korne vor, nur der Feldspath zeigt hierin eine Ausnahme, sofern er grofse, meist graulich weifse, selten fleischrothe Partikeln bildet; der Quarz ist grau, die Glimmerblättchen schwärzlich und häufig erscheint noch damit an der Strafse gegen Burgbach ein talkartiges Gestein. Aus dem Granite zeigt sich ein mehr oder minder entschiedenes Uebertreten

in den Gneis, der sich von ersterem nur durch die gleichförmigere Vertheilung und Anhäufung seiner Bestandtheile unterscheidet. In mehreren zollmächtigen Schnüren durchzieht Quarz mit Feldspath dieses Gestein und bildet einen allmäligen Uebergang von Granit in Gneis, indem der Quarz nach und nach fast gänzlich verschwindet und nur noch ein feinkörniger fleischrother Feldspath mit vielem Glimmer hervortritt.

Aus diesem Gneislager entspringen nordwestlich des Gebirgsabfalls, fast unmittelbar am Fuſse des Kniebis, die Rippoldsauer Mineralquellen. Nächst ihnen scheint sich der Gneis etwas mehr dem Granit zu nähern und nur an groſsen Massen und ganzen Felsparthieen erkennt man noch das schiefrige, dem Gneis eigene Gefüge und einen noch etwas regelmäſsigen Zusammenhang seiner Gemengtheile. Bald aber, und nicht ferne von den Mineralquellen, entziehen sich diese beiden Urgebirgsarten dem Auge, indem man nun zu jenem Niveau gelangt, wo der Sandstein selbst das Urgebirge berührt und unmittelbar demselben aufgelagert ist.

Der Reichthum und die Mannichfaltigkeit der Erzlager des Kinzigthales gab in den frühesten Zeiten schon Veranlassung zum Bergbau. Bei Rippoldsau förderte man in den zu diesem Zwecke angelegten Gruben reichliche Mengen von Kupfererzen zu Tage, und im Jahr 1705 blieb sogar, in Folge unvorsichtigen Bergbaus, die Rippoldsauer Quelle aus; zehn Jahre später wurden neue Quellen gefaſst und der Bergwerksbetrieb verboten. Auf den Gruben fanden sich gediegen Kupfer, Kupferglanz mit Kupfergrün und Malachit, Kupferkies u. s. w. auf drusigem, eisenschüssigem Quarze vor.

Die aus Spalten eines Gneisfelsens entspringenden jetzigen drei Quellen Rippoldsaus heiſsen *Josephs-*, *Wenzel-* und *Leopoldsquelle*.

Der Behälter der Josephsquelle (auch Hauptquelle genannt) ist seiner äuſseren Form nach ein von gehauenen Sandsteinen

aufgeführtes Viereck; das Innere desselben ist cylindrisch mit einem gut passenden Deckel von Zinn verschlossen, über welchem noch ein zweiter von Holz angebracht ist, der den oberen Theil der Fassung vollkommen bedeckt. Der Cylinder hat eine Höhe von 2′, 7″ bad. Maafs und einen Durchmesser von 1′, 5″, 4‴. Am Boden dieses Cylinders entquillt das Mineralwasser unmittelbar aus zwei Oeffnungen des Felsens, während aus einer dritten von Zeit zu Zeit sich grofse Blasen von kohlensaurem Gas entwickeln. Der Cylinder füllt 90½ bad. Maafs und füllt sich, bis auf die Sohle ausgepumpt, in einer Stunde bis zum Ablaufrohr wieder vollkommen an. Durch das zinnerne Ablaufrohr liefert die Quelle in 24 Stunden 2925 Maafs Wasser.

Die *Wenzelquelle* entspringt nur wenige Schritte von der Josephsquelle. Ihr Behälter ist ein längliches Viereck, ebenfalls aus gehauenem Sandstein. Durch vier Oeffnungen des Gneisfelsens ergiefst sich das Wasser in den Kasten, der, ausgepumpt, in 2 Stunden und 24 Minuten sich wieder füllt und eine Wassermenge von 191 bad. Maafs fafst; durch das Ablaufrohr liefert die Quelle in 24 Stunden 2160 Maafs Wasser.

Die *Leopoldsquelle* entspringt 954′ von den beiden erstgenannten entfernt und unmittelbar am rechten Ufer der Wolf. Die Fassung besteht aus einem Cylinder von rothem Sandstein, der 78¼ bad. Maafs fafst. Dieser etwas conische Cylinder ist mit einem gut schliefsenden Helm und Röhre versehen, die zum Zwecke haben, das sich aus der Quelle reichlich entwickelnde kohlensaure Gas, zum Behufe von Gasbädern, in grofse Gasometer zu leiten. Das zinnerne Ablaufrohr liefert in 24 Stunden 1100 Maafs Wasser. — Die Versendungen des Mineralwassers belaufen sich im Durchschnitt jährlich auf mehr als eine halbe Million Flaschen.

Sämmtliche Quellen Rippoldsau's gehören der Klasse der Stahlsäuerlinge an und zwar mit einem vorwaltenden Gehalt an schwefelsaurem Natron. Ihr Wasser ist in den Fassungen voll-

kommen klar, schmeckt angenehm prickelnd, salzig bitterlich, perlt stark beim Schütteln oder Ausgiefsen und reagirt gegen Lackmustinctur schwach röthend, wie alle mit kohlensaurem Gas übersättigte Flüssigkeiten. In den Fassungen der Quellen steigt eine reichliche Menge von Gasblasen in die Höhe, die nach einem mit dem Gase der Leopoldsquelle angestellten Versuche fast nur aus Kohlensäure bestehen. Eine in der Quelle selbst aufgefangene Portion des Gases wurde bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand von Kalilauge absorbirt. — Auch das versendete Wasser der Josephsquelle setzt, in Folge der in Anwendung gebrachten zweckmäfsigen Füllungsmethode, mit der Zeit nur eine geringe Menge von kohlensauren Erden und Eisenoxyd an den Wänden der Flasche ab.

In der Leopoldsquelle ist dem aufsteigenden kohlensauren Gase eine äufserst kleine Menge von Schwefelwasserstoff beigemengt, wefshalb das Wasser derselben einen schwachen Geruch nach diesem Gase besitzt. Dieser Gehalt an Schwefelwasserstoff ist so unbedeutend, dafs bei einem Versuche, denselben quantitativ mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in 360 C.C. Wasser zu bestimmen, nicht so viel Schwefelsilber erhalten wurde, dafs dasselbe nach der sorgfältigsten Behandlung mit Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurem Baryt als schwefelsaurer Baryt fällbar gewesen wäre.

Die Temperatur der Quellen war am 15. October 1845, bei einer äufseren Lufttemperatur von 9° C., mit einem genauen Thermometer ausgemittelt, bei der :

Josephsquelle . 9°,9 C.
Wenzelquelle . 9°,6 „
Leopoldsquelle . 9°,9 „

Läfst man das vollkommen klare Wasser der drei Quellen einige Zeit in einem offenen Gefäfse stehen, so entsteht nach und nach ein zuerst bräunlicher, später heller und krystallinischer

Niederschlag, der der gröfseren Menge nach aus Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde, kohlensaurem Kalk und Bittererde besteht. In dem Wasser der Leopoldsquelle entsteht dieser Absatz leichter und in reichlicherer Menge, als in dem Wasser der beiden anderen, er ist aufserdem verhältnifsmäfsig reicher an Eisenoxyd und Kieselerde. Die nähere Untersuchung des Absatzes der drei Quellen, sowie er sich an ihren Abflufsröhren in beträchtlicherer Menge erzeugt, gab ferner einen Gehalt von mehreren schweren Metalloxyden, namentlich von Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxydul, Antimonoxyd und arseniger Säure.

Beim Erhitzen der Mineralwasser zum Sieden erfolgt die Abscheidung des oben erwähnten Niederschlags rascher und reichlicher, filtrirt man, nach halbstündigem Kochen, die Flüssigkeit von dem Niederschlag klar ab, so findet man darin bei genauer qualitativer Untersuchung folgende Bestandtheile als in Wasser lösliche Salze :

Basen	Säuren
Natron	Schwefelsäure
Kali	Salzsäure.
Bittererde	
Kalk.	

Das Natron, Kali und der Kalk sind als schwefelsaure Salze vorhanden, die Bittererde theils als schwefelsaures Salz, theils als Chlormagnesium. Die beim Kochen niederfallenden Bestandtheile sind in freier Kohlensäure gelöst in dem Wasser vorhanden.

Die sorgfältige Prüfung des flüssigen Theils des Verdampfungsrückstandes von 100 Flaschen = 50 bad. Maafs Wasser, ergab weder einen Gehalt von Jod, noch von Brom oder Lithion. Ebensowenig konnte in dem in Wasser unlöslichen Theile des Verdampfungsrückstandes ein Gehalt an Phosphorsäure oder Fluor nachgewiesen werden, er enthielt dagegen nachweisbare

Spuren von Mangan, sowie bestimmbare Mengen der oben genannten Metalloxyde. In Betreff der Quantitäten, in welchen diese Metalloxyde in dem Ocker vorhanden sind, verweise ich auf die unten mitgetheilten Bestimmungen. — Quell- und Quellsatzsäure konnten weder in dem Eisenoxydabsatze, noch in dem unlöslichen Theil der Mutterlauge nachgewiesen werden, dagegen fand sich, wie fast in jeder Quelle, eine Spur sogenannter „organischer Materie“ vor.

Bei der quantitativen Analyse der drei Mineralwasser, wurde das bei den Quellen dieser Klasse übliche Verfahren eingehalten.

Zur Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile wurde eine genau gewogene Menge Mineralwasser in einer tarirten Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand seinem Gewicht nach bestimmt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde ein bekanntes Gewicht Wasser mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt; die Ausmittelung des Chlors wurde durch Fällung des mit Salpetersäure angesäuerten Wassers mittelst salpetersaurem Silberoxyd vorgenommen.

Um die Menge der Kieselerde, des Eisenoxyduls, der Thonerde, sowie die Totalquantität des Kalks und der Bittererde zu erfahren, wurden bekannte Gewichte der Mineralwasser mit Salpetersäure schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Der nach dem Wiederaufnehmen der trocknen Masse in Salzsäure bleibende Rückstand war Kieselerde. Er wurde geglüht, gewogen und auf seine vollkommene Reinheit geprüft. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salmiak versetzt und mit Ammoniak gefällt. Es fiel Eisenoxyd und Thonerde nieder, die bei Luftabschlufs abfiltrirt, ausgewaschen, wieder in Salzsäure aufgelöst und durch Kochen mit starker Kalilauge von einander getrennt wurden. Das rückständige Eisenoxyd

wurde, nach zweimaliger Behandlung mit Kali, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Aus der kalischen Lösung erhielt man durch Neutralisiren mit Salzsäure und dann mit Ammoniak die Menge der Thonerde.

In der vom Eisenoxyd und der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt und derselbe nach dem Auswaschen geglüht und als kohlensaurer Kalk gewogen. Im Filtrat, welches durch Verdampfen etwas eingeengt war, erhielt man durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak den ganzen Bittererdegehalt, der aus dem geglühten phosphorsauren Salze derselben berechnet wurde.

Um die Quantität des Kalks und der Bittererde zu erfahren, die als lösliche Salze in den Quellen vorhanden sind, wurde ein bekanntes Gewicht Wasser so lange im Sieden erhalten, als noch ein Niederschlag von kohlensauren Erden entstand. In der von den letzteren abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk und die Bittererde genau wie oben bestimmt.

Durch Auflösen der auf dem Filter gebliebenen kohlensauren Verbindungen in verdünnter Salzsäure erhielt man, nach Abscheidung der Kieselerde, des Eisenoxyds und der Thonerde auf dem obigen Wege, durch successive Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und mit phosphorsaurem Natron die Menge des Kalks und der Bittererde, die als kohlensaure Salze in der freien Kohlensäure des Wassers gelöst sind.

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons wurde eine bekannte Gewichtsmenge des Wassers eine halbe Stunde gekocht, alsdann Barytwasser bis zur Ausfällung aller Schwefelsäure und bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Aus dem Filtrat wurde der Barytüberschufs durch kohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiak versetzt im Wasserbade verdampft, der Rückstand

gelinde geglüht und gewogen. Er enthielt nun Chlornatrium und Chlorkalium; letzteres wurde mittels Platinchlorid ausgefällt.

Alle diese quantitativen Versuche wurden, um eine sichere Controlle ihrer Richtigkeit zu erhalten, doppelt ausgeführt.

Die in den Quellen vorhandene freie Kohlensäure wurde durch Fällung eines an der Quelle selbst abgemessenen Volums Wasser mittelst Chlorcalcium und Ammoniak u. s. w. bestimmt.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind :

I. Josephsquelle.

a) in 10,000 Theilen.

Schwefelsaures Natron .	12,4776
» Kali . .	0,5114
Schwefelsaure Bittererde .	2,3801
Schwefelsaurer Kalk . .	0,8463
Chlormagnesium	0,7957
Kohlensaurer Kalk . . .	11,1835
Kohlensaure Bittererde .	0,2416
Kohlensaures Eisenoxydul	0,4037
Thonerde	0,0953
Kieselerde	0,5180
Summe der fixen Bestandtheile	29,4532
Freie Kohlensäure	28,8095.

Specifisches Gewicht = 1,00385.

b) In einem Pfunde = 7680 Gran.

	Grane
Schwefelsaures Natron . .	9,582
" Kali . . .	0,392
Schwefelsaure Bittererde . .	1,827
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,649
Chlormagnesium	0,611
Kohlensaurer Kalk	8,568
Kohlensaure Bittererde . .	0,185
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,320
Thonerde	0,073
Kieselerde	0,397
	22,604
Freie Kohlensäure	22,125.

Die Josephsquelle enthält dem Volum nach in 100 Vol. bei der Temperatur der Quelle 151,22 Vol. oder in 1 Pfund (= 32 Cubikzoll) 48,4 Cubikzoll freier Kohlensäure.

II. Wenzelquelle.

a) In 10,000 Theilen.

Schwefelsaures Natron . .	9,8039
" Kali . . .	0,2265
Schwefelsaure Bittererde .	1,8273
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,8335
Chlormagnesium	0,7498
Kohlensaurer Kalk . . .	9,5400
Kohlensaure Bittererde . .	0,2500
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,2650
Thonerde	0,0840
Kieselerde	0,4340
	24,0140
Freie Kohlensäure	25,6037.

Specifisches Gewicht der Wenzelquelle = 1,00359.

b) In einem Pfunde = 7680 Gran.

Schwefelsaures Natron . .	7,529
„ Kali . . .	0,173
Schwefelsaure Bittererde .	1,403
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,640
Chlormagnesium	0,575
Kohlensaurer Kalk . . .	7,326
Kohlensaure Bittererde . .	0,192
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,203
Thonerde	0,064
Kieselerde	0,333
	18,438
Freie Kohlensäure	19,663.

Die Wenzelquelle enthält (bei der Temperatur der Quelle = 9°,6 C.) in 100 Vol. Wasser 134,20 Vol. Kohlensäure oder in 32 Cubikzoll 42,94 Cubikzoll.

III. Leopoldsquelle.

a) In 10,000 Theilen.

Schwefelsaures Natron .	5,9411
„ Kali . .	0,2440
Schwefelsaure Bittererde .	3,6423
Schwefelsaurer Kalk . .	0,2203
Chlormagnesium . . .	0,4421
Kohlensaurer Kalk . . .	13,3300
Kohlensaure Bittererde .	1,4312
Kohlensaures Eisenoxydul	0,6250
Thonerde	0,0822
Kieselerde	0,6790
Summe der fixen Bestandtheile	26,6372
Freie Kohlensäure	29,8420.

Specifisches Gewicht = 1,00371.

b) In einem Pfunde = 7680 Gran.

Schwefelsaures Natron . .	4,562
„ Kali . . .	0,187
Schwefelsaure Bittererde .	2,797
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,169
Chlormagnesium	0,339
Kohlensaurer Kalk. . . .	10,237
Kohlensaure Bittererde . .	1,099
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,480
Thonerde	0,063
Kieselerde	0.521
Fixe Bestandtheile	20,454
Freie Kohlensäure	22,918.

Die Leopoldsquelle enthält in 100 Vol. Wasser 157,35 Vol. Kohlensäure oder in 32 Cubikzoll 50,36 Kubikzoll bei 9°,9 C.

Ueber das Vorkommen von arseniger Säure und anderer Metalloxyde in Mineralquellen und deren quantitative Ermittelung;

von *Demselben.*

In dem „siebenten Theil der Bücher und Schriften des edlen hochgelehrten und bewährten Philosophi und Medici, Philippi Theophrasti Bombasti von Hohenheim, Paracelsi genannt,« findet sich folgende Stelle von dem Bad Gastein :

»Das Bad in Gastein, im Salzburger Fürstenthumb, nimmt sein Ursprung aus dem Kalch der Margaziten, Antimonii und desselbigen Salniters; Lauft aus dem sechsten Theil der Globel,

ohne andere einfallende Wasser. Sein Gang ist durch die Matrices der wilden rothen Granaten, auch die Göldischen kisigen Granaten, mit viel anhangendem Erz des Silbers und des unzeitigen Goldes; behält sein Tugend und seine Krafft bis an den Tag, auch den Grad von Hitz am letzten wie am ersten: hat auch ein Zugang und ein Stärkung aus dem Küpferischen Vitriol und zeucht aus den Mineralibus den Arsenik und das Auripigment, schaumt auch von ihm ein Schwebel, fix und unfix."

Ferner sagt Leonhard Thurneissern zum Thurn im 5ten seiner »zehen Bücher von kalten warmen, minerischen und metallischen Wassern«, von demselben Bad:

„Es liegt ein Hochgebirg hinter Salzburg, die Gastein und Rauris sammt den Thälern genannt, da in dem ersten gesagten ein warm Bad sein Ursprung hat, das kommt von dem dritten Grad des Erdreichs. Dieses ist ein heilsam gut Wasser, es hält Antimonium 3, Markasiten 1, Gold 2, Schwefel 1, Salpeter 2, Kalchstein, Wildwasser 13 Part.«

Diefs sind wohl die ältesten Andeutungen über den Gehalt einer Heilquelle an schweren Metalloxyden, namentlich an Arsenik. Wer die analytische Methode dieser Alchemisten etwas näher betrachtet *), wird über den wahren Werth dieser Angaben nicht zweifelhaft seyn.

Wir besitzen weit über tausend Mineralwasseranalysen aus der neueren Zeit **), aber nur in einigen wenigen aus der jüngsten Zeit findet sich ein Gehalt an schweren Metalloxyden aufgeführt, obwohl nach den nun vorliegenden Erfahrungen keine einzige davon vollkommen frei seyn möchte.

Berzelius ***) fand zuerst bei der Analyse der Seid-

*) Kopp's Geschichte der Chemie Bd. I S. 54.

**) Simon (die Heilquellen Europa's, Berlin 1839) zählt allein 1045 solcher Analysen auf.

***) Diese Annal. Bd. XXXI S. 240.

schützer Quellen, dafs darin eine Spur von Zinn- und Kupferoxyd aufgelöst sey, die er den Olivinen des dortigen vulkanischen Bodens zuschreibt; eines Arsengehalts erwähnt der berühmte Chemiker nicht. — Trippier fand in den Quellen von Hammam-Berda und Hammes-Koutin in Algier Arsen, ein Resultat, welches später auch von Chevallier und Henry bestätigt wurde, und J. Baur*) publicirte die Analyse eines Mineralwassers aus dem Canton Luzern, das nicht unbeträchtlich Antimonoxyd enthält. Walchner machte indessen zuerst auf die allgemeine Verbreitung des Kupfers und Arsens aufmerksam und zeigte, dafs diese beiden Metalle stete Begleiter des Eisens sind.

Bei meiner Untersuchung der Mineralquellen von Rippoldsau unterwarf ich sowohl den sich an den Abflufsröhren dieser Eisensäuerlinge absetzenden Ocher, als auch den unlöslichen Theil des Verdampfungsrückstandes von 50 Maafs Wasser einer sorgfältigen Prüfung auf schwere Metalle, und es gelang mir leicht, in beiden die Gegenwart von Arsen, Kupfer, Blei, Zinn und Antimon nachzuweisen. Alle ocherartigen Absätze anderer Mineralquellen, die ich mir bis jetzt verschaffen konnte, zeigten bei genauer Untersuchung stets einen ähnlichen Metallgehalt namentlich fehlte *Arsen* und *Zinn* in keinem einzigen. Die Absätze, die ich bis jetzt untersuchen konnte, waren, aufser denen von Rippoldsau, von den Wiesbadener, Sodener und Homburger Quellen gesammelt. Eine quantitative Bestimmung dieses Metallgehalts, wenigstens bei einigen der wichtigeren Quellen, erschien mir schon defshalb erforderlich, weil dadurch am sichersten einer jeden Befürchtung vor einer daraus möglicherweise hervorgehenden schädlichen Wirkung vorgebeugt oder doch eine bestimmte Grenze gesteckt werden konnte.

Die quantitative Trennung des Zinns und Antimons vom

*) Jahrb. f. pract. Pharm. Bd. X S. 3.

Arsen ist bekanntlich eine der schwierigeren Aufgaben der Mineralanalyse; die Schwierigkeiten werden aufserdem bis zu einer gewissen Grenze in dem Maafs gröfser, als die Quantitäten, die zur Verfügung stehen, geringer werden. In den Quellen selbst sind nun diese Metalle selten oder nie in solcher Menge vorhanden, dafs sie daraus mittelst Schwefelwasserstoff nach schwachem Ansäuern und längerem Stehenlassen gefällt werden können; sie sind daher sicher in nicht gröfserer Menge zugegen, als der Löslichkeit ihrer Schwefelmetalle in schwach angesäuertem Wasser entspricht; man kann sie also aus dem Wasser selbst nicht unmittelbar abscheiden. Bei den unten folgenden quantitativen Bestimmungen ist defshalb nur das Verhältnifs ausgemittelt worden zwischen dem Eisenoxyd und den Metallen zusammengenommen, wie es in dem ocherartigen Absatz, der sich in oder neben den Quellen bildet, oder in dem unlöslichen Verdampfungsrückstande einer grofsen Menge Wasser besteht. Da man den Eisengehalt der Mineralwasser mit grofser Schärfe bestimmen kann, so läfst sich hieraus mit annähernder Genauigkeit auch die Menge der Metalle berechnen, die in dem Wasser selbst aufgelöst sind. Diese Bestimmungsweise (wenn sie blofs mit dem freiwilligen Absatz vorgenommen wird) setzt indessen voraus, dafs Eisenoxyd- und Metalloxydgehalt sich stets in dem Verhältnifs aus dem Wasser absetzen, wie sie darin zugegen sind; findet diefs nicht Statt, reifst z. B. schon ein Theil des sich bei Luftzutritt bildenden Eisenoxyds allen Metalloxydgehalt nieder, so mufs natürlich der Gehalt an letzterem, wenn er in obiger Weise auf das Wasser zurückberechnet wird, gröfser ausfallen, als der Wirklichkeit entspricht. Diefs gilt namentlich für das Arsen, sofern dessen Säuren mit überschüssigem Eisenoxyd Verbindungen bilden, die ebenso unauflöslich sind als das Eisenoxyd für sich.

In den Quellenabsätzen und wohl auch in dem Wasser selbst ist das Arsen als arsenige Säure, das Zinn als Zinnoxydul

enthalten. Kocht man den gut ausgewaschenen Ocher, von den Rippoldsauer oder Wiesbadener Quellen z. B., mit reiner Kalilauge aus, filtrirt und versetzt das vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man den eigelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd; vermischt man die salzsaure Auflösung des Ochers mit schwefliger Säure, so entsteht, wenn der Zinngehalt nicht zu unbedeutend ist, eine bräunlichgelbe Fällung von Schwefelzinn; diefs könnte bei Zinnoxyd nicht Statt finden.

Bei der qualitativen Nachweisung der erwähnten Metalle ist es stets vortheilhaft, vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs die salzsaure Lösung der Quellabsätze, deren Menge nicht zu gering seyn darf, mit schwefliger Säure so lange zu erwärmen, bis alles Eisenoxyd in Oxydul übergegangen und der Geruch der schwefligen Säure wieder ganz verschwunden ist; andernfalls fällt so viel Schwefel mit den Schwefelmetallen zu Boden, dafs die Auffindung des Arsens dadurch nur erschwert wird.

Ich will in dem Nachstehenden die befolgte Methode der quantitativen Analyse kurz mittheilen, weil sie einen Maafsstab für das Zutrauen abgiebt, das man solchen Bestimmungen schenken kann; ich bemerke ferner noch, dafs der Arsengehalt wohl stets zu hoch ausfiel und ausfallen mufste, weil alle Verluste und Fehler in den Bestimmungen der anderen Elemente sich in diesem Metall anhäufen mufsten.

Es wurde ein unbestimmtes Gewicht des Ochers oder des unlöslichen Theils des Verdampfungsrückstandes einer sehr grofsen Menge Wassers mit Salzsäure digerirt, bis sich nichts mehr löste, die klare Auflösung mit überschüssiger schwefliger Säure erwärmt, bis der Geruch der letzteren vollkommen verschwunden war und nun in dieselbe Schwefelwasserstoff im Ueberschufs eingeleitet. Der erhaltene bräunlichgelbe, aus den Schwefelmetallen bestehende Niederschlag wurde auf einem gewogenen

Filtrum gesammelt, nach sorgfältigem Auswaschen bei 120° getrocknet und dann gewogen.

In einem Theil der so erhaltenen Schwefelmetalle wurde die Schwefelmenge durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Fällung der gebildeten Schwefelsäure mit einem Barytsalze bestimmt. Durch Abzug des aus dem schwefelsauren Baryt berechneten Schwefels erfuhr man so die Menge der fünf (in den Rippoldsauer Quellen vorhandenen) Metalle zusammengenommen, die auf ein genau bestimmtes Gewicht Eisenoxyd in dem Ocher enthalten ist. Das Eisenoxyd wurde nach den bekannten Methoden von Kieselerde, Thonerde u. s. w. sorgfältig getrennt.

Ein anderer Theil der gewogenen Menge der Schwefelmetalle wurde nun sorgfältig mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium digerirt, wodurch Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn in Auflösung gingen, während Schwefelblei und Schwefelkupfer zurückblieben. Diese letzteren wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit wenig Schwefelsäure fast zur Trockne verdampft, das gelöste Kupferoxyd abfiltrirt und mit Kali gefällt, das rückständige schwefelsaure Bleioxyd nach dem Auswaschen und Glühen gewogen.

Aus der Lösung in Schwefelkalium werden die übrigen Schwefelmetalle wieder durch eine Säure gefallt, nach dem Trocknen mit Cyankalium im Ueberschufs geglüht, wodurch das Arsen verflüchtigt wurde, während Zinn und Antimon vollständig theils regulinisch, theils in der Schlacke zurückblieben. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die von den Metallen getrennte und angesäuerte Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch auch die wieder gelösten Antheile von Zinn und Antimon gefällt wurden.

Aus der Auflösung dieser Schwefelmetalle wurden beide Metalle mit Zink gefällt, dieselben nach dem Trocknen und Wägen wieder mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure in Lösung gebracht

und das Antimon aus dieser Lösung mittelst eines reinen Zinnstabes gefällt und gewogen.

In dieser Weise wurden erhalten :

I. Josephsquelle (Rippoldsau).

a) *Josephsquelle* (unlöslicher Theil der Mutterlauge).

	Eisenoxyd	Schwefelmetalle	schwefels. Baryt
1.	0,4589	0,0240	0,109
2.	0,375	0,0210	0,0895.

Diefs entspricht :

	Schwefel	folglich an Metallen
1.	0,0150	0,009
2.	0,0123	0,0087.

Es sind demnach auf 0,4589 Eisenoxyd nach beiden Bestimmungen vorhanden :

	Metalle	Mittel
1.	0,0090	= 0,0098.
2.	0,0106	

Das Wasser der Josephsquelle enthält in 10,000 Theilen :

Eisenoxyd	an Metallen also :
0,2784	0,0059.

b) *Bestimmung der Metalle aus dem Ocher der Josephsquelle.*

48,7 *Grammen Ocher lieferten :*

Eisenoxyd	Schwefelmetalle	schwefels. Baryt
24,637	0,8902	2,4487.

Diefs entspricht :

Schwefel	Metalle
0,3378	0,5524.

Nach dem Eisenoxydgehalt der Josephsquelle berechnet sich hieraus an Metallen zusammengenommen in 10,000 Theilen :

Metalle	im Mittel also :
0,0062	0,0060.

Das Verhältnifs der Metalle zum Eisenoxyd ist
nach Versuch 1. = 1 : 46,7 im unlöslichen Thl. der Mutterl.
„ „ 2. = 1 : 44,6 im Ocher.

II. Wenzelquelle (Rippoldsau).

Es wurden erhalten aus dem unlöslichen Theile der Mutterlauge.

	Eisenoxyd	Schwefelmetalle	schwefels. Baryt
1.	0,3824	0,0282	0,1498.

Diefs entspricht :

Schwefel	Metalle
0,0206	0,0076.

	Eisenoxyd	Schwefelmetalle	schwefels. Baryt
2.	0,4143	0,1207	0,7082

und 0,0139 Schwefel.

Diefs entspricht :

Schwefel	folglich Metalle
0,1116	0,0091.

Im Mittel wurden also erhalten auf :

0,7967 Fe_2 O_3 an Metallen 0,018.

Die Wenzelquelle enthält in 10,000 Theilen :

Eisenoxyd	folglich an Metallen
0,1835	0,004.

Das Verhältnifs des Eisenoxyds zu den Metallen ist in der Wenzelquelle wie 1 : 47,4.

III. *Leopoldsquelle* (Rippoldsau).

Es wurden erhalten aus dem unlöslichen Theil der Mutterlauge.

	Eisenoxyd	Schwefelmetalle	schwefels. Baryt
1.	0,4903	0,0271	0,1296
2.	0,4903	0,0239	0,096.

Diefs entspricht :

	Schwefel	Metalle	Mittel
1.	0,0179	0,0092	0,0099.
2.	0,0132	0,0107	

Die Josephsquelle enthält in 10,000 Theilen :

Eisenoxyd	folglich an Metallen
0,431	0,0090.

Das Verhältnifs des Eisenoxyds zu den Metallen ist, in der Josephsquelle wie 49,5 : 1.

Zur Ausmittelung des Verhältnisses, in welchem die Metalle in den Rippoldsauer Quellen vorhanden sind, wurde aus einer gröfseren Menge des Ochers der Schwefelwasserstoffniederschlag dargestellt und derselbe der quantitativen Analyse unterworfen.

0,3879 der getrockneten Schwefelmetalle lieferten :

schwefels. Baryt	Schwefel	Metalle
1,0254	0,1415	0,2464.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Schwefel	36,48	100,00.
Metalle	63,52	

I. *Bestimmung des Kupferoxyds.*

1. 1,1197 Schwefelmetalle (worin 0,7112 Metalle) gaben :

Kupferoxyd	Kupfer		in 100 Thl. d. Metalle
0,1274	0,1017	=	14,30.

2. 1,077 Schwefelmetalle (worin 0,6841 Metalle) gaben :

Kupferoxyd	Kupfer		in 100 Thl. d. Metalle
0,1163	0,0928	=	13,57.

Im Mittel wurden also erhalten :

Kupfer in 100 Theilen		Kupferoxyd	CuO in 10,000 Thl. Wasser	
13,93	=	17,41	a) Josephsquelle	0,00104
			b) Wenzelquelle	0,00069
			c) Leopoldsquelle	0,00156.

II. *Bestimmung des Bleioxyds.*

1. 1,1197 Schwefelmetalle (worin 0,7112 Metalle) lieferten:

schwefels. Bleioxyd	Blei		Blei in 100 Thl. d. Metallen
0,0437	0,0298	=	4,195.

2. 1,077 Schwefelmetalle (worin 0,6841 Metall) gaben:

schwefels. Bleioxyd	Blei		Blei in 100 Thl. Metall
0,0388	0,0265	=	3,87.

Im Mittel wurden demnach erhalten:

in 100 Theilen Metalle			in 10,000 Thl. Wasser	
Blei		Bleioxyd		
4,03	=	4,18	a) Josephsquelle	0,00025
			b) Wenzelquelle	0,00016
			c) Leopoldsquelle	0,00037.

III. *Bestimmung des Zinnoxyduls, des Antimonoxyds und der arsenigen Säure.*

Die durch Salzsäure aus der Lösung der Schwefelmetalle (von Bestimmung II.) in Schwefelkalium gefällten Schwefelverbindungen wogen, bei 120° getrocknet, 1,2125 Grm. An Zinn, Antimon und Arsenik müssen darin vorhanden seyn 0,5648 Grm. = 82,56 pC.

Zur Bestimmung wurden davon verwandt 0,9749 Grm. Schwefelmetalle = 0,4541 Metalle.

Diese gaben 0,0332 Grm. Zinn und Antimon = 6,04 pC. der Metalle zusammengenommen.

Es wurde daraus ferner erhalten Antimon 0,0103 Grm. = 2,29 pC. der ganzen Metalle.

Der Gehalt an Zinn und Arsen berechnet sich demnach, aus dem Verluste, in 100 Theilen der Metalle:

Zinn	3,75
Arsen	76,52.

100 Theile enthalten demnach :

an Metallen		entsprechend den Oxyden
2,29 Antimon	=	2,71 Antimonoxyd
3,75 Zinn	=	4,25 Zinnoxydul
76,52 Arsen	=	100,90 Arsenige Säure.

Auf 10,000 Theile Wasser berechnet, erhält man demnach :

	Antimonoxyd	Zinnoxydul	Arsenige Säure
a) *Josephsquelle*	0,00016	0,00025	0,0060
b) *Wenzelquelle*	0,00010	0,00017	0,0040
c) *Leopoldsquelle*	0,00024	0,00038	0,0090.

10,000,000 Theile Wasser der Josephsquelle enthalten demnach :

Arsenige Säure	6	Theile
Zinnoxydul . .	0,25	„
Antimonoxyd .	0,16	„
Bleioxyd . . .	0,25	„
Kupferoxyd . .	1,0	„

10,000,000 Gran sind nahezu gleich 1302 Pfd. des Wassers, worin also obige Theile der Oxyde in Granen ausgedrückt enthalten sind. Eine badische Flasche ist fast genau 1½ Pfund der Josephsquelle; annähernd kämen demnach auf 866 Flaschen bad. Maafs 6 Gran arsenige Säure oder auf 144 Flaschen 1 Gran. Man ersieht hieraus auf den ersten Blick, in welchem Verhältnifs die übrigen Oxyde vorhanden sind.

10,000,000 Theile der Wenzelquelle enthalten :

Arsenige Säure	4,0	Theile
Zinnoxydul . .	0,17	„
Antimonoxyd .	0,10	„
Kupferoxyd . .	0,69	„
Bleioxyd . . .	0,16	„

866 Flaschen badisches Maafs enthalten demnach annähernd 4 Gran arsenige Säure oder 216,5 Flaschen einen Gran.

10,000,000 Theile Wasser der Leopoldsquelle enthalten:

Arsenige Säure	9	Theile
Zinnoxydul . .	0,38	„
Antimonoxyd .	0,24	„
Kupferoxyd . .	1,56	„
Bleioxyd . . .	0,37	„

866 Flaschen bad. Maafs enthalten demnach annähernd 9 Gran arsenige Säure oder 96 Flaschen einen Gran.

Bestimmung des Metallgehalts in den Absätzen einiger Wiesbadener Quellen.

Ich verdanke diese Absätze dem Hrn. Apotheker Dr. Lade in Wiesbaden. Das daraus erhaltene Schwefelmetall bestand zum gröfseren Theil aus Schwefelarsen, der unbedeutende Zinngehalt wurde nicht bestimmt.

I. *Absatz aus der Quelle des Badhauses zum Adler.*

13,000 Grm. desselben gaben 0,3216 bei 120° getrockneter Schwefelmetalle. Diese lieferten 1,4312 schwefelsauren Baryt =

0,196 Schwefel
0,125 Metall.

Es gaben ferner 2,006 des Ochers 0,829 Eisenoxyd.

Hieraus berechnet sich auf 100 Theile Eisenoxyd in dem Absatz 2,298 Metall, was, alles als Arsen angenommen, 3,03 arseniger Säure entspräche.

II. *Absatz aus der Quelle im Hause des Hrn. Lade.*

11,575 Grm. desselben lieferten 0,2058 Schwefelmetall und dieses 0,5937 schwefelsauren Baryt, entsprechend an

Schwefel	0,0816
Metall	0,1242.

Es lieferten ferner 1,019 des Ochers 0,5485 Eisenoxyd.

Auf 100 Theile Eisenoxyd wären sonach in dem Absatz enthalten 1,98 Metall oder, alles als Arsen betrachtet, 2,61 arsenige Säure.

III. *Absatz aus dem Kochbrunnen.*

20,000 Grm. desselben lieferten 0,082 Schwefelmetall und dieses 0,351 schwefelsauren Baryt, entsprechend :

Schwefel	0,048
Metall	0,034.

Es lieferten ferner 2,004 Grm. des Ochers 0,1055 Eisenoxyd; 100 Theile Eisenoxyd entsprechen also 2,94 Metall oder oder 3,88 arseniger Säure.

Es liegen keine zuverlässigen Eisenbestimmungen der Wiesbadener Quellen vor, so dafs sich keine Berechnung des Gehalts der obigen Quellen an arseniger Säure anstellen läfst; jedenfalls ersieht man hieraus, dafs der Metallgehalt (auf eine gleiche Menge Eisenoxyd) in den Wiesbadener Quellen nicht geringer ist, als in den Rippoldsauer Quellen; in den letzteren ist das Verhältnifs durchschnittlich und annähernd wie 50 Eisenoxyd auf 1 Metall, in den ersteren wie 50 : 1,2.

Ueber die Verbreitung des Kupfers und Arsens;
von *Walchner.*

Meine Stellung als Mitglied der Bergwerksdirection im Grofsherzogthum Baden bietet mir oft die Gelegenheit zur chemischen Untersuchung von Eisenerzen. Es ist klar, dafs ihr Werth zur Fabrikation eines guten Eisens nicht blofs von der Menge dieses Metalls, welche sie enthalten, und von ihrem verschiedenen Schmelzpunkt abhängt, sondern auch von der Abwesenheit einiger fremden Materien, die oft den Erzen beigemengt sind und die auf die Qualität des Products von Einflufs sind.

Ich habe bei diesen, seit einer Reihe von Jahren fortgesetzten Versuchen gefunden, dafs zwei der Qualität des Eisens sehr schädliche Metalle, das Kupfer und das Arsen, die auf der Erdoberfläche so sehr verbreiteten Eisenerze stets und überall begleiten. Man findet sie in sehr kleiner Menge vereinigt mit allen Oxyden des Eisens, in allen Erzen dieses Metalls, bisweilen auch in solcher Menge, dafs letztere zur Production eines guten Eisens untauglich sind, wenn das Gufseisen durch ein geeignetes Verfahren nicht vorher davon gereinigt wurde.

Um die Resultate meiner Analysen zu bestätigen, genügt es, Schwefelwasserstoff durch die Auflösung eines Erzes in Salzsäure zu leiten, bis das Chlorid zu Chlorür reducirt ist; man läfst die mit Gas gesättigte Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden stehen und verwendet den entstandenen, gut ausgewaschenen Niederschlag zu allen den Operationen, durch welche die Wissenschaft die Gegenwart des Kupfers und Arsens nachweist; man erhält die bestimmtesten und unzweifelhaftesten Reactionen.

Als ich gefunden hatte, dafs das natürliche Eisenoxyhydrat, der Spatheisenstein, sowie die oolithischen und die Eisenerze der

Juraformation, die ich als Ablagerungen früherer arsenhaltiger Quellen betrachte, Kupfer und Arsen enthalten, untersuchte ich die Bohnerze, als neuere, unter unsern Augen entstehende Absätze von Eisenoxydhydrat. Die Resultate dieser Versuche sind übereinstimmend mit den früheren Analysen, selbst Sumpferze und Raseneisenstein, deren Bildung unserer Zeit angehört, enthalten Kupfer und Arsen.

Nichts lag nun näher, als sie in den Absätzen unserer Stahlquellen, in den Ochern der Säuerlinge zu suchen. Wenn man erwägt, dafs die Eisenabsätze, die aus älteren Quellen in verschiedenen früheren geologischen Epochen entstanden sind, diese beiden Metalle enthalten, so kann man schliefsen, dafs die Ocherabsätze der Stahlquellen der gegenwärtigen Zeit sie ebenfalls enthalten werden. Ich habe mir defshalb die Absätze der berühmtesten Stahlquellen verschafft, indem ich sie theils selbst an Ort und Stelle sammelte, theils sie durch zuverlässige Personen sammeln liefs. Bei der Analyse wurde keine Vorsicht versäumt; alle Materialien wurden sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft, zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs wurde entweder reines, eigens zu diesem Zweck bereitetes Schwefeleisen oder Schwefelcalcium verwendet und das Gas wurde gut gewaschen, bevor es in die Auflösungen gelangte. Ich untersuchte so die Ocher der Eisensäuerlinge des Schwarzwalds (von Griesbach, Rippoldsau, Teinach, Rothenfels und Cannstadt), aufserdem die Ocher der Thermen von Wiesbaden, der Säuerlinge von Schwalbach, Ems, Pyrmont, Lamscheid und des Brohlthals bei Andernach. Alle diese Ocher gaben Niederschläge, deren genaue Prüfung bestimmt ergab, dafs sie Kupfer und Arsen enthalten. In den Thermen von Wiesbaden habe ich aufserdem Antimon gefunden.

Alle diese Mineralquellen, deren Heilkraft theils seit lange bekannt und berühmt ist, enthalten übrigens diese beiden Metalle, allein wohlverstanden in so geringem Verhältnifs, dafs

es nur durch Milliontel ausgedrückt werden kann*). Diefs verbannt jede Furcht einer schädlichen Wirkung. Angenommen, der Einflufs dieser beiden Metalle sey bei gewissen Krankheiten in sehr kleinen Dosen heilkräftig, so könnte man ihrer Gegenwart einen Theil der Wirkungen dieser Wasser zuschreiben.

Die Resultate meiner Analysen überraschten mich, obschon ich die Bestätigung meiner Schlüsse voraussehen konnte. Ich wiederholte sie mehrmals selbst und liefs sie auch durch andere geschickte Chemiker wiederholen; immer mit gleichem Erfolg.

Es fragt sich nun noch, woher es kommt, dafs man diese Metalle bis jetzt noch nicht in den schon so oft untersuchten eisenhaltigen Quellen gefunden hat? Ich erwiedere, dafs man sie darin nicht gesucht hat, oder dafs man die Versuche mit zu kleinen Quantitäten von Wasser anstellte und die Absätze nicht der Analyse unterwarf.

Nachdem ich einmal gefunden hatte, dafs Kupfer und Arsen stets das Eisen begleiten, konnte es nicht fehlen, dieselben auch in den erdigen Materien nachzuweisen, welche letzteres Metall enthalten.

Ich begann meine Versuche mit den Ackererden von Wiesloch und Nafsloch bei Heidelberg, die ziemlich reich an Eisen sind; ich erhielt sogleich unzweifelhafte Beweise von der Gegenwart des Kupfers und Arsens in diesem für Getreide und Wein fruchtbaren Boden. Die schädliche Wirkung des Arsens ist gänzlich aufgehoben durch seine innige Verbindung mit dem Eisen; es bildet als Arsensäure mit dem Eisenoxyd ein basisches Salz, das in Wasser vollkommen unlöslich ist.

---

*) Trippier (observ. sur les sources thermales d'Hamman-Berda und d'Hammes-Koutin, Journ. de Chim. méd. 1840 T. VI p. 278) giebt an, Arsen in den Quellen von Koutin gefunden zu haben. Diefs ist noch zu bestätigen, da Henry und Chevalier dieses Metall unter den Bestandtheilen dieser Quellen nach ihren Analysen nicht aufführen. (Dasselbe Journal 1839 T. XXVI.)

Es zeigte sich endlich durch die Analyse einer grofsen Anzahl von Thonen und Mergeln, und unter den letzteren der Löfsmergel des Rheinthals, von festen, mehr oder weniger eisenhaltigen Thongesteinen, dafs diese beiden Metalle stets dem Eisen beigemengt sind.

Es ist demnach evident, dafs sie ebenso allgemein verbreitet sind auf der Erdoberfläche, als das Eisen.

Es blieb nun noch nachzuweisen, ob die genannten Metalle auch in dem Meteoreisen enthalten sind *).

Zuerst untersuchte ich das bekannte und von ausgezeichneten Chemikern mehrfach analysirte Pallas'sche Meteoreisen; ich fand in der That Kupfer und Arsen darin, ebenso wie in einem mexikanischen Meteoreisen von Yuanhuitlan bei Oaxaca, das durch meinen Collegen, Hrn. Sommerschu, mitgebracht wurde; ferner in einem von Troost beschriebenen Meteoreisen von Tenessee und endlich in einer Probe Meteoreisen, die von der grofsen, im Naturaliencabinet des Gale-Collegiums zu Connecticut aufbewahrten Masse abstammt.

Dem Eisen ist demnach nicht blofs auf der Erdoberfläche Kupfer und Arsen beigemengt, sondern auch in dem festen Theil der übrigen Himmelskörper.

Die Resultate dieser Versuche verdienen wohl die Aufmerksamkeit, einerseits die des Hüttenmanns, in Betreff der Eisenerze und anderseits könnten sich daraus gewisse eigenthümliche Wirkungen berühmter Quellen erklären lassen; die Nachweisung der beiden Mineralgifte in den Thonarten, der Dammerde, mufs endlich für alle diejenigen von Interesse seyn, die sich mit gerichtlicher Medicin beschäftigen; im Interesse der Menschheit und der Gerechtigkeit mufs das Augenmerk darauf gerichtet seyn. (Compt. rend. 1846 T. XXIII Nr. 12.)

*) Hr. Rummler von Wien hat arsenige Säure in dem Peridot des Pallas'schen Meteoreisens nachgewiesen. (Poggend. Ann. 1840 Nr. 4.)

Bemerkungen über die bei der gegenwärtigen Theuerung gemachten Vorschläge zu wohlfeilerem Brode mittelst Kartoffeln, Rüben etc.

von Prof. *Knapp.*

»Noth« sagt das Sprüchwort „macht erfinderisch;" das ist wahr. Es ist übrigens nicht minder wahr, dafs der Erfindungsgeist — besonders in der Noth, wo zur Ueberlegung keine Zeit ist — oft die wahre Richtung verfehlt und von der besseren Einsicht im Stich gelassen wird. Schwere Beweise zu dieser Wahrheit liefern die zahlreichen Vorschläge, welche die heurige Theuerung zur Anfertigung von »wohlfeilerem Brod« hervorgerufen hat und sie bestätigen auf's neue, dafs man die Dinge, welche dem täglichen Leben angehörend unseren Blicken unaufhörlich begegnen, gerade am oberflächlichsten betrachtet.

Sämmtliche Vorschläge der obigen Art gehen darauf hinaus, beim Brodbacken einen Theil des theueren Roggens und des theueren Getreides überhaupt, durch wohlfeilere Feldfrüchte, wie Kartoffel oder Rüben, zu ersetzen. Allen diesen Vorschlägen liegt ein und dieselbe Täuschung oder Verschiebung des Gesichtspunktes zu Grunde : sie haben lediglich im Auge, *ein Gebäck zusammenzusetzen, welches den Bäcker billiger zu stehen kömmt, als ein vierpfündiger Laib Brod* (20 kr. bei dem gegenwärtigen Brodpreifs). Es handelt sich aber durchaus gar nicht um den Preifs eines Brodlaibes von so viel Pfund, sondern ausschliefslich und ausdrücklich darum, *dem Unbemittelten diejenige Quantität Brod* (gleichviel wie schwer), *die er braucht, um gesund und bei Kräften zu bleiben, zu einem geringeren Preifs, als der gegenwärtige, zu verschaffen*, d. h. die Aufgabe kann unmöglich eine andere seyn, als dem Unbemittelten zu einem *geringeren Preifs* Brod von gleicher Nahrhaftigkeit zu liefern.

Ueber diesen letzten Punkt nun sind die Begriffe meist unrichtig und verschroben, und es ist der wahre Fleck, wo der Hebel der Aufklärung angesetzt werden mufs. Ein grofser Theil der Schuld liegt darin, dafs die einschlagenden, wissenschaftlichen Wahrheiten noch keineswegs populär und selbst von den unterrichteten Klassen noch sehr mangelhaft verstanden worden. So hat z. B. zu den nachstehenden Erörterungen der Vortrag eines hoch stehenden Finanzmannes die Veranlassung gegeben, welcher in diesen Tagen, theils mündlich, theils durch Druck, zur Kenntnifs und Begutachtung der verschiedenen Abtheilungen des Grofsh. Hess. Gewerbevereins gekommen.

Es ist darin sehr richtig auseinander gesetzt, dafs die Ernährungsfähigkeit der verschiedenen Felderzeugnisse sehr ungleich und von Boussingault durch seine Aequivalentzahlen ausgedrückt worden. Nach dieser Autorität sind 100 Gewichtstheile Weizen, 110 Gewichtstheile Roggen und 613 Gewichtstheile Kartoffeln von gleichem Effect als Nahrungsmittel und folglich — so schliefst der Referent weiter — 1 Malter Roggen (à 200 Pfund), so wirksam als $4^4/_5$ Malter Kartoffel (à 200 Pfund). Kostet ferner 1 Malter Kartoffel 2 fl. und 1 Malter Roggen z. B. 13 fl., so kostet derselbe Ernährungswerth in Kartoffeln 9 fl. 36 kr., in Roggen 13 fl. und man hat erspart $^1/_3$ der Auslagen, wenn man einen Theil des Getreides durch Kartoffeln ersetzt. Nachdem der Referent die Brodconsumtion einer bestimmten Bevölkerung und daraus die Ersparnifs berechnet hat, welche aus der Mitanwendung der Kartoffeln beim Brodbacken sich seiner Meinung nach ergiebt und der nationalökonomischen Zukunft einen glänzenden Prospect eröffnet hat, schliefst derselbe mit der Aufzählung einiger durch Erfahrung geprüfter Vorschriften, welche mit denjenigen übereinkommen, die jetzt allenthalben in öffentlichen Blättern von den Kartoffelanbetern gepriesen werden. Sie sind im Wesentlichen zweierlei : einige schreiben den Zusatz von $^1/_4$, andere von $^1/_3$ Kartoffel zum

Brodmehl vor. Einige wollen die Kartoffeln roh, andere gekocht angewendet wissen.

Dafs man mit einem gewissen Zusatz von Kartoffeln zu Mehl ein Backwerk fertigen kann, welches sich vom reinen Getreidebrod in Geschmack und Ansehen wenig unterscheidet, ist gänzlich unbestritten, auch ist die Praxis von jeher — zur Zeit der Noth und des Ueberflusses — von den Landleuten betrieben worden. Die Nahrhaftigkeit des Kartoffelbrodes ist aber eine andere Frage, die sich so obenhin ohne Zuziehung wissenschaftlicher Erfahrungen nicht scharf beurtheilen läfst, eine Frage, über die nicht blofs Praktiker, sondern auch unser Referent im Unklaren geblieben ist. Ueberhaupt hat nicht blofs die Staatsverwaltung, sondern auch die Wissenschaft, die bestimmte Verpflichtung, bei Fragen wie die obige — die so mächtig in's bürgerliche Leben eingreifen und auf der anderen Seite nicht ohne Hülfe der Naturforschung entschieden werden können — die Verpflichtung, eine gewisse (sit venia verbo) polizeiliche Aufsicht auszuüben, und es möchte von diesem Gesichtspunkte aus eine scharfe Beleuchtung doppelt gerechtfertigt erscheinen. Schon die gesunde Vernunft mufs, ohne auf das Wissenschaftliche einzugehen, einige wichtige Einwürfe machen. Denn gesetzt, es verhielt sich mit der berechneten Ersparnifs ganz richtig, so begreift man nicht, warum die Kartoffeln durchaus und schlechterdings mit*gebacken* werden sollen. Warum wird nicht lieber gerathen, an der gebräuchlichen Brodration abzubrechen und mit Ersparnifs der Backunkosten das Kartoffeläquivalent auf gewöhnlichem Wege dazu zu essen?! Aber »wohlfeiles Brod“ ist die Losung. — Ferner ist es ein sehr grobes Versehen, die Kartoffeln (mit Bezug auf das Brodbacken) mit dem *Korn* in Vergleich zu ziehen und äquivalentweise zu verrechnen. Nicht aus *Korn*, sondern aus Mehl, nicht aus Getreide, sondern aus Getreide, wovon die strohartigen, nicht nahrhaften Hülsen, die Kleien, geschieden sind, wird das Brod gebacken. Diefs

ändert die Sache zu Ungunsten der Kartoffelenthusiasten, denn man braucht ein gröfseres Aequivalent von dieser Frucht, um Mehl, als um Korn zu ersetzen. Auch ist nicht beachtet worden, dafs mit der Annahme der beantragten Maafsregel eine neue Quelle der Kartoffelconsumtion eröffnet und der Marktpreifs der Kartoffeln — zum Nachtheil des berechneten Vortheils — gesteigert würde. Es ist damit ähnlich, wie mit dem wohlfeilen Gastheeröl, welches einzelne vielfach zur allgemeinen Beleuchtung empfohlen haben. Das Theeröl ist aber nur darum wohlfeil, weil man Gas brennt, weil es Nebenproduct der Gaserzeugung ist und mufs mit der Verdrängung des Gaslichtes nothwendig theuer werden.

Die heurige Ernte unterscheidet sich von derjenigen anderer Nothjahre durch ihre ausgezeichnet gute Qualität, während in Jahren, wie 1817, die geringe Ernte auch ausgezeichnet schlecht, ja der Gesundheit nachtheilig war. Bestes Mehl aus Roggen — denn diefs ist der Angelpunkt der jetzigen Theuerung — enthält nach **Horsford** 15,96 pC. kleberartige Bestandtheile, wonach bekanntlich das Maafs der Nahrhaftigkeit bestimmt wird, während die Kartoffeln durchschnittlich nur 2,43 pC., die Rüben sogar nur 1,54 pC., alle im frischen Zustand enthalten. Mithin sind in 656 Pfund Kartoffeln und 1036 Pfund Rüben eben so viel nahrhafte Theile, als in 100 Pfund Roggenmehl. Es kostet gegenwärtig 1 Malter Roggen 16 fl. Wenn man es in die Mühle schickt, so bekommt man (nach Abzug der Kleien und dessen, was der Müller als Bezahlung erhält) 150 Pfund Mehl = 1 Malter zurück, welches folglich ebenfalls 16 fl. kostet. Nach den angeführten Aequivalenten hat 1 Malter Roggenmehl und 5 Malter (zu 200 Pfund) Kartoffeln gleichviel Nahrungsstoff. Das erstere kostet 16 fl. und ist vollkommen bis auf's Einteigen fertig; 5,1 Malter Kartoffeln (die noch gekocht, geschält und gerieben werden müssen, alles mit Zeitaufwand) kosten 10 fl. 12 kr. Hierbei erscheint einiger Vortheil auf Seiten der Kartoffeln, der

aber ganz und gar schwindet, wenn man die Consequenzen der Nahrhaftigkeitsäquivalente bei den gegebenen Vorschriften durchführt, was unser Referent, so wesentlich es ist, gänzlich unterlassen hat.

Er hat nämlich nicht berücksichtigt, dafs er dem Unbemittelten, den er mit Kartoffelbrod abspeisen will, auch davon viel mehr geben mufs als vorher. Was für die Früchte gilt, mufs auch für's Brod gelten, und wem bisher ein vierpfündiger Laib Kornbrod genügt hat, bedarf nunmehr einen schwereren Laib Kartoffelbrod. Im einen Fall genügte weniger Brod von der theueren Sorte, im anderen Fall giebt man der Armuth zwar wohlfeileres Brod, zwingt sie aber, mehr davon zu kaufen — wenn sie so satt werden will wie vorher, was denn doch die Hauptsache ist.

Wie sich nun der ökonomische Vortheil für beide Fälle gestaltet, ist leicht aus nachstehender Uebersicht zu entnehmen, worin die einzelnen Vorschriften für Kartoffelbrod vergleichungsweise mit reinem Roggenbrod berechnet sind.

Erste Vorschrift (mit 1/5 Kartoffeln):

	enthalten nährende Bestandtheile	und kosten		Die 100 Pfund Kartoffeln durch *) Roggenmehl ersetzt	enthalt. Nahrungsbestandtheile	und kosten	
	Pfd.	fl.	kr.		Pfd.	fl.	kr.
400 Pfd. Roggenm.	63,84	40	40	400 Pfd. Roggenmehl	63,84	40	40
100 „ Kartoffeln	2,43	1	—	15 „ „	2,43	1	36
500 „ Ingredienz.	66,27	41	40	415 „ Ingredienzien	66,27	42	16

Zweite Vorschrift (mit 1/3 Kartoffeln):

	Pfd.	fl.	kr.		Pfd.	fl.	kr.
200 Pfd. Roggenm.	31,92	21	20	200 Pfd. Roggenmehl	31,92	21	20
100 „ Kartoffeln	2,43	1	—	15 „ „	2,43	1	36
300 „ Ingredienz.	34,35	22	20	215 „ Ingredienzien	34,35	22	56

*) Nach oben ergiebt sich, dafs 100 Pfund Kartoffeln eben so viel Nahrungswerth besitzen, als 15 Pfund Roggenmehl.

Diese Berechnungen erweisen schlagend, dafs wenn $^1/_5$ Kartoffeln genommen wird, man statt 415 Pfund reines Kornmehl 500 Pfund Mehl sammt Kartoffeln nehmen mufs, welche — selbst die Zubereitung der Kartoffeln ungerechnet — *gleich viel kosten.* Bei $^1/_3$ Kartoffeln braucht man im Verhältnifs von 215 : 300 mehr Ingredienzien und giebt dasselbe Geld aus. Die Vorschläge mit dem Kartoffelbrod, wenn sie von aller Illusion entkleidet werden, verlangen daher das Ungereimte, dafs der Unbemittelte, dem vorher 100 Pfund Roggenmehl genügten, nun 120 Pfund der einen oder 139 Pfund der andern Kartoffelmischung geniefsen soll, ohne dafs ihm daraus die geringste Ersparnifs erwächst.

Die Ausgabe bleibt im Wesentlichen dieselbe, wenigstens was die Ingredienzien zum Brod betrifft. Indessen ist es nicht blofs das Absieden, Schälen und Reiben der Kartoffeln, welches den Preifs der Ingredienzien vertheuert, denn die Backkosten und das „Ausgeben" üben nicht weniger einen Einflufs auf den Preifs. — Das Ausgeben, d. h. die Anzahl z. B. vierpfündiger Laibe, welche eine bestimmte Quantität Ingredienzien im Backofen liefert, hängt im Allgemeinen mit der Menge trockener Substanz (oder wenn man will, mit dem Wassergehalt derselben) zusammen. Es enthalten nun die Ingredienzien, der Wassergehalt des Roggenmehls zu 14,7 pC. und der Kartoffeln zu 75 pC. gerechnet :

	der ersten Vorschrift	der zweit. Vorschrift	für reines Kornbrod
Wasser	27 pC.	36 pC.	14,7
Trockne Substanz	73 „	64 „	85,3.

Das Ausgeben wird in diesen drei Fällen annähernd im Verhältnifs von 85,3 : 73 : 64 erfolgen. Gestützt auf die Thatsache, dafs 1 Malter = 150 Pfund Roggenmehl 54 Stück vierpfündige Laibe geben, läfst sich aus jenen Verhältnissen entnehmen, wie viele Laibe jede Vorschrift wirklich liefert und wie

viele Laibe sie liefern müfste, unter der Voraussetzung einer gleichen Ergiebigkeit mit dem Roggenmehl.

500 Pfund Ingredienzien der ersten Vorschrift geben 154 Laibe; sollten geben 180; das Aequivalent Roggenmehl giebt 149 Laibe.

300 Pfund Ingredienzien der zweiten Vorschrift geben 81 Laibe; sollten geben 108; das Aequivalent Roggenmehl giebt 77 Laibe.

Verglichen mit Mehl ist also auf der einen Seite die Ausbeute an Brod verhältnifsmäfsig geringer, und doch hat man auf der andern Seite für einen, dem reinen Mehlbrod gleichen Ernährungswerth, mehr Laibe zu backen, also beträchtlichere Backkosten.

Alles zusammengefafst, ist das Verbacken von Kartoffeln keinen Falls eine Ersparnifs, wahrscheinlich aber eine Verschwendung.

In soweit ist die Sache nur vom ökonomischen Gesichtspunkte aus betrachtet; allein mit dem Magen lassen sich die Dinge nicht so ohne weiteres mathematisch zurecht legen, und der physiologische Gesichtspunkt hat seine nicht minder begründete Berechtigung. Von der Seite her ist nun bekannt, dafs dem Körper, wenn er anders gesund und kräftig bleiben soll, nicht blofs eine bestimmte Quantität nahrhafter (plastischer, stickstoffhaltiger) Substanz, sondern diese Substanz auch in einem *geeigneten Umfang* geboten werden müsse. Nach Thomson (experimental researches on the food of animals) darf für den Erwachsenen der plastische Theil der Nahrung nicht weniger als $^1/_8$ von dem zur Wärmeerzeugung dienenden seyn. Dieses Verhältnifs ist in den meisten Mehlsorten schon vorhanden; wenn es darum auch für Bemittelte, die viel Fleisch essen, nicht von Belang ist, ob sein Brod etwas stärkemehlreicher ist oder nicht, so fällt dieser Umstand für die arbeitenden unbemittelten Klassen doch bedeutend in's Gewicht, weil sie wenig Fleisch essen und

viel Leibeskräfte brauchen. Es gehört demnach viel Kühnheit dazu, einer ganzen Bevölkerung eine solche Diät vorzuschreiben, deren Folgen für das öffentliche Wohlbefinden nicht Voraus zu berechnen sind — und der Vorschlag, Kartoffelbrod zu essen, enthält jedenfalls das unbillige Ansuchen an die Mägen der Arbeitenden, sich — aller Naturforderung entgegen — die Quintessenz des Nährenden aus einem ungewöhnlichen Brodumfang herauszusuchen. Der Magen, der ein solches Ansuchen zurückweist, hat vollkommen eben so recht, wie Einer der sich weigert, 320000 Pfund goldführenden Rheinsand statt eines Ducaten zu nehmen, die doch in gleichem Grade goldhaltig sind.

Wenn die Kartoffeln, wie andere Vorschriften wollen, roh angewendet werden, so läfst man wegen des unangenehmen Geschmackes den Kartoffelsaft vorher ablaufen. Mit diesem geht aber auch das nahrhafte, nämlich das Eiweifs der Kartoffeln, fast ganz hinweg und die erwähnten Einwürfe werden doppelt gewichtig. Schon vor einigen Jahren hat Prof. v. Liebig durch einen im Interesse des Gewerbvereins angestellten Versuch bewiesen, dafs ein Geback Brod mit Zusatz von rohen Kartoffeln eben so theuer kommt, als mit blofsem Mehl. Endlich bedarf es keines besonderen Nachweises, dafs von Rüben keine Rede seyn kann, wenn schon Kartoffeln keinen Vortheil mehr gewähren.

Ueber die Reaction auf Milchsäure nach Pelouze;

von Dr. *Adolph Strecker.*

Pelouze *) giebt in seiner Abhandlung über Milchsäure an, dafs eine Auflösung des milchsauren Kupferoxyds durch

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XII p. 267 und diese Annal. Bd. LIII S. 124.

Kalkmilch nur unvollständig gefällt wird, und dafs selbst bei einem *grofsen Ueberschufs* an Kalk ein Theil des Kupferoxyds in Auflösung bleibt. Er bemerkt hierauf ausdrücklich, dafs dieses Verhalten zuweilen gestatte, die Milchsäure von andern sie begleitenden Stoffen zu unterscheiden, und dafs auf diese und ähnliche Reactionen gestützt, die Gegenwart von Milchsäure im Magensafte endlich von Bernard und Barreswil constatirt worden sey.

Boussingault nahm bei der Untersuchung des Harns der Pflanzenfresser *) zu dieser Reaction ebenfalls seine Zuflucht, um die Gegenwart der Milchsäure in demselben darzuthun, doch setzt er hinzu, dafs er diefs nur unter Verantwortlichkeit von Pelouze thun. Er fand nämlich, dafs nach Zusatz von salpetersaurem Kupferoxyd und Kalkmilch zu dem Harn von Kühen, Kupferoxyd in Auflösung bleibt und schliefst hieraus auf die Gegenwart von Milchsäure. Da ferner nach Abrechnung des Kalis, das mit der gefundenen Kohlensäure, Schwefelsäure und Hippursäure verbunden seyn konnte, noch von dem im Harn gefundenen Kali ein beträchtlicher Theil übrig blieb, so nimmt er diefs mit Milchsäure verbunden an und berechnet so in 100 Theilen Harn einer Kuh 17 Thl. milchsaures Kali, während in demselben Harn nur 16,5 Thl. hippursaures Kali enthalten ist. In einem andern Harn berechnet er gar 11,3 milchsaures Kali und 8,8 milchsaures Natron auf 4,7 hippursaures Kali.

Auch Gobley **) glaubt durch dieselbe Reaction die Gegenwart von Milchsäure im Eigelb nachgewiesen zu haben.

Diese Reaction auf Milchsäure hat daher schon eine bedeutende Wichtigkeit erlangt, und es war von Interesse, ihre Richtigkeit und Anwendbarkeit zu prüfen.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XV. p. 97.

**) Journ. de Pharm. T. IX.

Ich versetzte eine concentrirte Auflösung von reinem milchsaurem Kupferoxyd in Wasser mit kalifreier Kalkmilch und fand, dafs bei Zusatz von wenig Kalkmilch, doch so, dafs Kalk in der Flüssigkeit suspendirt blieb, die filtrirte Lösung schwach blaugefärbt, bei Anwendung von etwas mehr Kalkmilch dagegen vollkommen farblos war. Diese farblose Flüssigkeit zeigte nach Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure und etwas Schwefelwasserstoffwasser eine so schwache Bräunung, dafs sie nur dann bemerklich war, wenn man der Länge der Proberöhre nach durchsah. Wurde die farblose Lösung, welche die geringe Menge von Kupferoxyd gelöst enthielt, abermals mit wenig Kalkmilch versetzt und filtrirt, so gab sie mit Schwefelwasserstoff oder Blutlaugensalz auch nicht die geringste Reaction auf Kupfer. Bringt man zu einer Lösung von milchsaurem Kalk frisch gefälltes Kupferoxydhydrat, so wird es aufgelöst, aber durch Kalkmilch wieder vollständig gefällt. Obgleich daher die Gegenwart der Milchsäure die vollständige Fällung des Kupferoxyds durch Kalkmilch wohl erschwert, aber nicht hindert, so giebt es doch eine grofse Anzahl von organischen Körpern, *welche diefs thun*; Pelouze führt nur die Zuckerarten an.

Folgende Versuche zeigen ferner die Unmöglichkeit, die von Pelouze angegebene Reaction auf Milchsäure in Flüssigkeiten anzuwenden, die eine so grofse Anzahl zum Theil noch unbekannter Stoffe enthalten, wie der Magensaft und der Harn.

Gleiche Raumtheile der kalt gesättigten Lösungen folgender Körper wurden mit gleichviel von einer Lösung salpetersauren Kupferoxyds und von Kalkmilch versetzt. In dem Filtrate war nach Zusatz von wenig Salzsäure keine Spur einer Reaction auf Kupfer durch Schwefelwasserstoff bemerkbar bei : essigsauren, citronensauren, äpfelsauren, weinsauren Salzen und bei milchsaurem Zinkoxyd. Eine deutliche Reaction auf Kupfer gaben dagegen : Leim, Leimzucker, unreiner milchsaurer Kalk, Salmiak, Rohrzucker, Traubenzucker, mit Kali gekochter Leim,

Fibrin, Albumin, Caseïn; bei den letzten sechs dieser Körper war die Flüssigkeit intensiv gefärbt. Sind daher Ammoniaksalze vorhanden, so wird man bei Gegenwart von sogenannten Proteïnkörpern, mag man durch Kochen mit Kali das Ammoniak entfernen oder nicht, immer die Reaction auf Milchsäure von Pelouze erhalten.

Obgleich ich daher die Möglichkeit des Vorhandenseyns der Milchsäure im Harn, im Eigelb etc. nicht bestreiten will, so glaube ich doch dargethan zu haben, dafs diefs durch die Versuche von Boussingault und Gobley nicht bewiesen ist, auch zweifle ich nicht, dafs bei fernerer Anwendung dieser Reaction die Gegenwart der Milchsäure noch in einer Menge von Thiersubstanzen angenommen werden wird, in denen sie gänzlich fehlt. Der einzige Weg, uns davon zu überzeugen, ist der, dafs man durch die Analyse eines milchsauren Salzes, aus diesen Substanzen dargestellt, den Beweis liefert. Diefs ist bei dem Vorhandenseyn von 1,7 — 2 pC. milchsaurer Salze, wie Boussingault im Harn annimmt, keine sehr schwierige Aufgabe.

Ueber Barreswil's Trennungsmethode des Kobalts von Mangan;

von *Demselben.*

Die bis jetzt gebräuchlichen Trennungsmethoden des Kobalts von Mangan lassen noch Manches zu wünschen übrig, indem sie theils beide Metalle nicht vollständig scheiden, theils ziemlich schwierig in der Ausführung sind.

Barreswil*) hat beim Durchlesen des Rose'schen Handbuchs folgende höchst einfache Methode sich ausgedacht. Er bringt die beide Metalle enthaltende Lösung mit kohlensaurem Baryt zusammen und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein. Da nun neutrale Kobaltoxydulsalze, deren Säure nicht zu den schwächeren gehört, durch Schwefelwasserstoff theilweise gefällt werden, so lange nämlich nur, bis die Lösung sauer geworden ist, während in neutralen Manganoxydullösungen in diesem Falle kein Niederschlag entsteht, so soll das Kobalt vollständig gefällt werden und in dem Filtrate alles Mangan enthalten seyn.

Barreswil giebt nicht an, dafs er sich durch einen quantitativen, oder wenigstens qualitativen Versuch von der Brauchbarkeit seiner neuen Methode überzeugt habe. Bevor ich indessen dieselbe anwenden wollte, versuchte ich, ob wirklich kein Mangan in diesem Falle niedergeschlagen wird und versetzte zu diesem Zwecke Lösungen von Manganchlorür und von schwefelsaurem Manganoxydul mit reinem kohlensauren Baryt und leitete Schwefelwasserstoffgas durch. Dabei fand sich denn, dafs das Mangan beinah vollständig niederfiel und die abfiltrirte, alkalisch reagirende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, sich trübte und nun keine durch Schwefelammonium nachweisbare Menge von Mangan enthielt.

Diefs Alles findet seine Erklärung in dem Verhalten des kohlensauren Baryts gegen Schwefelwasserstoff**). Leitet man durch den in Wasser suspendirten, reinen kohlensauren Baryt einen Strom Schwefelwasserstoffgas, so wird ein Theil davon in derselben Weise wie die kohlensauren Alkalien zersetzt; die Flüssigkeit enthält eine beträchtliche Menge von Baryt in Lösung, theils als kohlensaures Salz in Kohlensäure gelöst, theils als Ba-

*) Journal de Pharm. et de Chim. und Journal für praktische Chemie Bd. XXXVIII p. 171.

**) Buchner jun. hat dasselbe ausführlich untersucht. (Diese Annalen Bd. XXIV S. 168.)

riumsulphhydrür und unterschwefligsaurer Baryt. Die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit trübt sich beim Kochen unter Ausscheidung von kohlensaurem Baryt; bis zur Hälfte eingedampft, entwickelt sie fortwährend Schwefelwasserstoffgas; auf Zusatz von Salzsäure entweicht Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas und die Flüssigkeit ist durch Schwefel milchig getrübt. Durch Schwefelsäure wird eine reichliche Menge von Barytsalzen angezeigt.

Ein einfacher Versuch hätte daher Hrn. Barreswil von der Falschheit seiner am Schreibtisch erfundenen Trennungsmethode überzeugen können.

Ueber die Gegenwart des Milchzuckers in der Milch der Fleischfresser;

von Dr. *A. Bensch*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Aus den im vorigen Jahre angestellten Versuchen von Dumas *) über Hundemilch, geht beinahe mit Bestimmtheit hervor, dafs der Milchzucker aus der Milch bei ausschliefslicher Fleischnahrung vollständig verschwindet, während er stets und zwar in nicht unbeträchtlichen Mengen bei vegetabilischer Nahrung beobachtet wird; ich glaube jedoch in Nachstehendem gezeigt zu haben, dafs dem nicht so ist und dafs der Milchzucker stets in der Milch vorhanden ist, er aber häufig auf dem Wege der Analyse eine solche Veränderung erleidet, die seine Krystallisation unmöglich macht.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bischoff wurden auf hiesiger Anatomie zwei grofse Hündinnen vom vierten Tage,

*) Compt. rend. T. XXI p. 707.

nachdem sie geworfen, einer ausschliefslichen Fleischnahrung unterworfen; sie lagen an der Kette und waren aufserdem so abgesperrt, dafs ihnen nie von anderer Nahrung, als der ihnen vom Wärter gereichten, zukommen konnte. Die Jungen wurden ihnen sechs Stunden vor dem Melken genommen. Die Gewinnung der Milch war mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, doch gelang es endlich, nachdem Pumpen und Saugapparate ohne Erfolg geblieben, das zur Analyse nöthige Quantum durch starkes Drücken der Milchgänge mit der Hand und Streifen der Zitzen zu gewinnen, besonders wenn vor dem Melken die Jungen einen Augenblick an die Zitzen gelegt wurden. Vor dem Melken wurden die Zitzen gut gereinigt; die Milch im Anfang und gegen das Ende aus der Zitze auf Lackmuspapier gespritzt, zeigte stets eine entschieden saure Reaction.

Die Milch erwärmt, gerinnt zu einer dicken Masse, mit Wasser verdünnt, verliert sie natürlich diese Eigenschaft, wird aber unvollständig coagulirt. Mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, scheidet sich beim Erhitzen der Käsestoff leicht ab, die Flüssigkeit läfst sich besonders leicht filtriren, wenn ihr eine geringe Quantität Aetheralkohol hinzugefügt wird. Die Molken abgedampft, bis zur Verflüchtigung des Aetheralkohols, reduciren Kupferoxydsalze, bei Zusatz von Kali, mit grofser Leichtigkeit, was auf das Vorhandenseyn von *Zucker* schliefsen läfst.

Ich befolgte bei der Analyse der Milch die von Haidlen angegebene Methode, mufste aber den Zusatz von Gyps wegen des bedeutenden Gehaltes an Caseïn bis auf die Hälfte des Gewichts der Milch erhöhen, um einen zum völligen Austrocknen geeigneten Rückstand zu bekommen.

Beim Trocknen des Rückstandes, welches in der Regel in 24 Stunden vollendet ist, tritt, wenn man dasselbe nicht so schnell als möglich vornimmt, häufig der Fall ein, dafs eine plötzliche Gewichtszunahme eintritt, welche in einer energischen Oxydation

des Fettes ihren Grund haben mag; ich beobachtete sogar eine Zunahme von 30 Milligramm in einem Zeitraum von sechs Stunden; ein Gegenversuch mit Kuhmilch, nur zu dem Zwecke angestellt, bewies die Richtigkeit meiner Vermuthung.

A. *Milch der Hündin I nach 8tägiger Fütterung mit frischem Fleische eines alten Pferdes.*

Die Hündin I, welche die Milch lieferte, war von kräftigem Bau, ein grofser Hofhund, sehr munter, nicht böse, hatte zehn Junge, welche sich bei der Fleischnahrung, die bis zum dreifsigsten Tage fortgesetzt wurde, sehr wohl befanden. Die Milch reagirte sauer, hatte ein specifisches Gewicht von 1,036 bei 20° C.

25,759 Grm. Milch mit 10,810 Grm. bei 100° getrocknetem Gyps vermengt, wurden unter Umrühren im Wasserbade abgedampft und bei 100° völlig getrocknet, sie verloren 19,461 Grm. Wasser. Die trockene Masse 17,108 Grm. wurde fein gerieben und davon 16,301 Grm. mit Aether ausgezogen; auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet, verloren diese 2,638 Grm. oder 2,768 Grm. für die ganze Masse, was als Butter in Rechnung gebracht wurde. Die rückständige Masse wurde mit Alkohol von 0,85 behandelt und verlor dadurch 0,852 oder 0,894 für die ganze Menge, welcher Verlust als Milchzucker, lösliche Salze und Extractivstoff in Rechnung gebracht wurde. Das von dem 17,108 Grm. ungelöste wurde nach Abzug des angewandten Gypses als Käse und unlösliche Salze in Rechnung gebracht.

Demnach besteht die Milch in 100 Theilen aus:

Wasser	75,54
Butter	10,75
Milchzucker und lösliche Salze	3,47
Käse und unlösliche Saze	10,24
	100,00.

Die alkoholische Lösung, welche den Milchzucker und die löslichen Salze enthielt, wurde eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, das Ungelöste im Wasser aufgelöst, zur Krystallisation bei Seite gestellt; es bildeten sich *keine* Krystalle von Milchzucker, doch wurde Kupferoxyd mit Leichtigkeit bei Gegenwart von Kali reducirt.

B. Ein anderer Theil derselben Milch wurde mit 3 Theilen Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, erwärmt und filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurer Magnesia eingedampft, die trockene Masse mit Alkohol ausgezogen, bis die Magnesiareaction verschwunden; der Rückstand auf dem Filter mit heifsem Wasser ausgezogen, also von der kohlensauren Magnesia getrennt, gab, nachdem er zum Syrup eingedampft worden, *vollkommen ausgebildete*, *klare farblose Krystalle* von Milchzucker.

Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dafs der Milchzucker im Laufe der ersten Analyse eine Veränderung erlitten, dafs er wahrscheinlich durch die vorhandene freie Säure (Phosphorsäure) bei der lange anhaltenden Temperatur von 100° in Traubenzucker übergeführt wurde und als solcher bei den extractiven Stoffen syrupartig zurückblieb.

C. *Milch der Hündin 1 nach 12tägiger Fleischnahrung.*

Das zur Nahrung dienende Fleisch war vom neunten Tage an Ziegenfleisch von sehr geringem Fettgehalt.

Die Milch reagirte sauer, hatte ein specifisches Gewicht von 1,037 bei 20° C.

Die Milch wurde mit Gyps vermengt, dem ½ pC. kohlensaurer Kalk untergemischt war; es wurde nur das Wasser quantitativ bestimmt.

28,101 Grm. Milch verloren 19,779 Grm. Wasser = 70,39 pC.

Der trockene Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, dann mit Alkohol von 0,85 behandelt, der weingeistige Auszug

wurde zur Trockene verdampft, mit absolutem Alkohol behandelt, der Rückstand in Wasser gelöst, zur Krystallisation hingestellt; es zeigten sich büschelförmige Krystalle von Milchzucker die, nochmals in wenig Wasser gelöst, nach einiger Zeit als rhombische Tafeln das Uhrglas bekleideten.

D. *Milch der Hündin I nach 27tägiger Fleischnahrung.*

Die Nahrung der Hündin bestand in der letzten Zeit aus Eselsfleisch, die Milch reagirte sauer, wurde beim Erhitzen dick.

30,024 Grm. Milch wurden mit Essigsäure coagulirt, nachdem sie mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt worden; die Molken wurden mit kohlensaurer Magnesia behandelt, wie oben unter B. angegeben ist; es zeigten sich schon nach einigen Tagen deutliche Krystalle von Milchzucker, in der Form von Büscheln. Um diesen Milchzucker in Traubenzucker überzuführen, versetzte ich denselben mit einem Tropfen reiner Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden war und brachte ihn mit einigen Tropfen Wasser in Lösung, erhielt aber nach zwei Tagen nicht Traubenzucker, sondern völlig scharfkantig, rhombisch krystallisirten Milchzucker, der, mit Alkohol gewaschen, ein Gewicht von 0,123 Grm. hatte; da die Menge aber zu gering und beim Verbrennen ein geringer Rückstand blieb, so unterliefs ich die Elementaranalyse. Ich unterliefs es aber nicht, mit reinem Milchzucker den Versuch zu wiederholen und fand, dafs verdünnte Schwefelsäure in der Kälte den Milchzucker selbst nach Wochen nicht zersetzt, im Gegentheil seine Krystallisation befördert.

E. *Milch der Hündin II nach 5tägiger Fleischnahrung.*

Die Hündin war von mittlerer Gröfse, ein Hühnerhund, hatte sechs Junge geworfen, sie gab sehr geringe Quantitäten Milch, wefshalb eine Untersuchung auf Milchzucker unterbleiben

mufste. Die Hündin bekam Pferdefleisch, ihre Milch reagirte sauer und unterschied sich nicht von der der Hündin I.

22,745 Grm. Milch mit 10,937 Grm. bei 100° getrocknetem Gyps eingedampft und getrocknet, verloren 17,633 Grm. Wasser, der feste Rückstand betrug also 8,112 Grm. Vom festen Rückstande, der mit dem Gyps 16,049 wog, wurden 12,637 Grm. mit Aether ausgekocht, sie verloren 1,962 Grm., oder auf 16,049 Grm. berechnet 2,491 Grm. Butter. Durch Alkohol von 0,85 wurden 0,571 Grm. ausgezogen, was für 13,558 Grm. 0,725 Grm. Milchzucker und lösliche Salze beträgt. Der Gehalt an Käse und unlöslichen Salzen berechnet sich demnach für 22,745 Grm. Milch auf 4,896 Grm.

Die Milch besteht in 100 Theilen aus :

Wasser	77,52
Butter	10,95
Milchzucker und lösliche Salze	3,19
Käse und unlösliche Salze . .	8,34
	100,00.

Die weingeistige Lösung eingedampft und wie oben behandelt, gab keine Krystalle von Milchzucker, wohl aber reducirte sie Kupferoxyd bei Gegenwart von Aetzkali mit Leichtigkeit.

Asche der Hundemilch.

Die Milch, welche zur Aschenbestimmung diente, war von der Hündin I, nachdem sie 26 Tage ausschliefslich mit Fleisch gefüttert worden, sie reagirte sauer, hatte ein specifisches Gewicht von 1,056 bei 16,5° C.

31,696 Grm. Milch wurden in einer Platinschale im Wasserbade eingedampft, dann verkohlt; die Asche brannte sich sehr schnell weifs und wog 0,397 Grm., betrug also 1,252 pC. der Milch. Siedendes Wasser zog daraus 0,026 Grm. = 0,082 pC. der Milch oder 6,045 pC. der Asche.

Der wässerige Auszug reagirte alkalisch, enthielt Kali, Spuren von Natron, Kalk und Magnesia, neben Phosphorsäure und Chlor.

Der in Wasser unlösliche Rückstand löste sich sehr leicht in Salpetersäure völlig, zeigte Spuren von Kohlensäure und Eisen; seine Hauptmasse war phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia.

Die Asche der Hundemilch besteht zum gröfsten Theil aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia, es können diese Salze nur als saure Phosphate in der Milch enthalten seyn, und sehr wahrscheinlich ist es, dafs die saure Reaction der Milch von diesen herrührt. Es ist bekannt, dafs saurer, phosphorsaurer Kalk, mit Milchzucker längere Zeit in der Wärme in Berührung, letzteren in Traubenzucker überführt, woher es denn wohl kommen mag, dafs man bisher nicht im Stande war, den Milchzucker aus der Hundemilch bei ausschliefslicher Fleischnahrung auf die gewöhnliche Weise abzuscheiden. Bei vegetabilischer Kost wird die Reaction der Milch aber wohl eine neutrale oder alkalische seyn, und ist es Dumas aus diesem Grunde gelungen, den Milchzucker bei Brodnahrung aus der Hundemilch auf gewöhnliche Weise darzustellen. Aus den vorliegenden Versuchen geht aber hervor, dafs selbst bei sehr lange fortgesetzter, ausschliefslicher Fleischnahrung der Milchzucker aus der Milch der Fleischfresser nicht verschwindet, sie zeigen aber auch, dafs man aus ursprünglich sauer reagirender Milch, ohne Zusatz von Basen, auf gewöhnliche Weise den Milchzucker nicht als solchen auffinden kann, sondern nur sein Zersetzungsproduct, der Traubenzucker, durch Kupferoxydsalze und Kali nachgewiesen werden kann. Der thierische Organismus mufs also Wege haben, auf welchen er aus den Fetten oder stickstoffhaltigen Gebilden den Milchzucker zu produciren im Stande ist.

Ueber den Einflufs der verschiedenen Futterarten auf die Erzeugung von Milch und Butter; von *Robert Thomson*, Dr. med.

(Gelesen vor der „Chemical Society“ zu London im Mai 1846.)

Es ist nun mehr als ein Jahrhundert verflossen, seit Beccaria zu Bologna (1742) die Idee hatte, dafs die Thiere aus denselben Substanzen bestehen, welche sie als Futter verzehren. Er sagt: „En effet, si l'on excepte la partie spirituelle et immortelle de notre être et si nous ne considérons que le corps, sommes nous composés d'autres substances, que de celles qui nous servent de nourriture“ *).

Dr. Prout hat vor mehr als zwanzig Jahren dasselbe in England gelehrt und die Hauptbestandtheile des Thierkörpers, oder die Nahrungsmittel, welche sie unterhalten, in vier Klassen abgetheilt: wässerige, zuckerige, albuminöse und ölartige, wobei er die Milch als Typus der thierischen Nahrung aufstellt. Diese Ansicht wurde bald von den englischen Physiologen angenommen, aber es dauerte lange, bis die Schriftsteller des Continents sich ihr zuwandten.

Die letzte Bestimmung der albuminösen Bestandtheile ist, wie ziemlich deutlich, der Ersatz der ähnlich zusammengesetzten Bestandtheile des thierischen Körpers, aber die Zwecke, welche die zuckerigen und öligen Substanzen in dem Thierkörper erfüllen, haben viele Discussionen hervorgerufen. Liebig hat die Meinung aufgestellt, dafs beide Stoffe fähig sind, thierisches Fett zu bilden, während Dumas und Boussingault geneigt waren, die Quellen des thierischen Fetts nur in den ölartigen Bestandtheilen des Futters zu suchen.

---

*) Collection académique T. X p. 1.

Die Feststellung dieser Frage ist für den Ackerbau von nicht geringer Wichtigkeit, da sie zu der Anwendung solcher Futterarten führen wird, welche am meisten das Fettwerden des Viehs befördern, sowie dazu beitragen wird, die beste Methode der Zubereitung des Futters aufzufinden.

Die Aussicht, einiges Licht auf diese interessanten Gegenstände zu werfen, bestimmte mich, solche Versuche anzustellen, die geeignet sind Zahlendata zur Berechnung zu liefern, um den wahrscheinlichen Ursprung des aus verschiedenen Futterarten von den Thieren gelieferten Fetts zu bestimmen. Die Versuche wurden mit zwei Kühen angestellt und dauerten 3½ Monat. Die Milch wurde täglich, den Morgen und den Abend, gewogen und gemessen. Das Futter wurde genau gewogen und ebenso der Mist genau bestimmt; beide wurden während des Verlaufs eines jeden Versuchs häufig chemisch untersucht. Die Butter wurde aus der ganzen Milch so genau, als diefs auf mechanischem Wege möglich ist, geschieden. Die Milch vom Morgen wurde 36 Stunden stehen gelassen und hierauf abgerahmt. Der Rahm der Morgenmilch wurde mit der ganzen Abendmilch vermischt in das Butterfafs gebracht.

Die dabei erhaltenen Zahlen gestatten daher eine Vergleichung der von den Kühen gelieferten Milch und Butter. Das Gewicht der Körnernahrung in den Tafeln kann man für genau ansehen.

Die eine Kuh war weifs, von der Ayrshire Raçe und hatte 5 — 6 Wochen vorher gekalbt, war dann auf der Weide gewesen und gab dabei täglich 25½ Pfund Milch. Die andere Kuh war braun, hatte fünf oder sechs Wochen vor dem Beginn der Versuche gekalbt und gab, so lange sie auf der Weide war, ebenfalls 25½ Pfund Milch täglich.

Beide Thiere waren in ihrer Constitution so verschieden, dafs die vereinigten Versuche ein gutes mittleres Resultat abgeben können.

Erste Tafel.

1845	Braune Kuh. Milch.			Mist.			Butter.			Gew. der Kuh.	Gras. Lolium perenn.			Weifse Kuh. Milch.			Mist.			Butter.			Ge-wicht.	Thermom. Fahrnch.
Juni.	Pfd.	Unz.	Dr.	Pfd.	Unz.	Dr.	Pfd.	Unz.	Dr.	Pfd.	Pfd.	Dr.	Unz.	Pfd.	Unz.	Dr.	Pfd.	Unz.	Dr.	Pfd.	Unz.	Dr.	Pfd.	
10	26	11	4	79	13	11					93	5	13	23	4	14	70	9	8					57
11	27	3	3	77	15	7					93	5	15	21	10	5	70	0	5	3	2	4		62
12	24	14	12	67	1	12	3	15			100			22	1	2	70	3	0					69
13	26	12	15	68	8	9					100			23	6	8	62	4	9					68
14	26	4	9	66	14						100			25	15	12	67	11	13					67
15	25	5	11	76	0	11					100			21	14	13	66	8	1					63
16	26	3	8	78	3	11					100			22	5	5	72	2	5	2	15	12		59
17	24	12	11	71	14	8	4	6	4		100			20	3	3	62	4	14					65
18	24	0	1	59	12	7				967½	100			22	3	5	74	3	15				994	62
19	22	2	1	64	8	10					120			20	0	15	66	1	3					59
20	21	5	7	74	6	12					100			18	12	1	61	3	9					62
21	22	9	4	78	11	15					120			20	14		79	10	15	2				60
22	21	12	10	87	7	14	2	15			100			20	11	5	86	9	8					57
23	22	12	1	97	10	3				986	100			21	5	10	90	13					1404	58
	342	14	1	1049	2	2	11	4	4	18½	1426	12		304	13	3	1000	7	9	8	2		50	

Beide Thiere wurden mit gleichem Futter gefüttert. Der Gehalt an Fettsubstanz, den Aether auszog, wurde in 2099 Gran frischem Gras = 500 Gran bei 100° C. getrockne-tem, zu 42,3 Gran oder 2,01 pC. gefunden. Der ganze Gehalt daran, den die Thiere während vierzehn Tagen fraſsen, beträgt daher 57,32 Pfund. Hiermit ist der Gehalt an Butter, sowie die fetten Substanzen in den Excrementen zu vergleichen. 4284 Gran Mist wurden bei 100° C. getrocknet zu 500 Ga n und gaben mit Aether 13,4 Gran grünes Wachs oder 0,312 pC. Demnach im ganzen Mist der beiden Kühe 6,39 Pfund.

Die auf die angegebene Weise erhaltene Butter aus beiden Kühen wog 19,268 Pfund. Addiren wir beide, so erhalten wir 25,656 von den Kühen abgegebenes Fett. Da nun in dem Futter 57,32 Pfund fettartige Substanzen enthalten waren, so enthielt dieses 31,664 Pfund Fett mehr als die Milch und die Excremente. Um zu sehen, ob alle Butter aus der Milch durch das Buttern entfernt wird, wurden gewisse Mengen derselben Milch im Wasserbade abgedampft und mit Aether und Alkohol ausgezogen. Die Milch der braunen Kuh enthielt folgende Bestandtheile:

Wasser . . .	87,19
Butter	3,70
Zucker . . .	4,35
Caseïn . . .	4,16
Lösliche Salze .	0,15
Unlösliche Salze	0,44
	100,00.

Specifisches Gewicht = 1,0298.

Beim Buttern wurden aus derselben Milch 3,28 pC., demnach 0,42 pC. weniger erhalten. Zugleich bestand aber die erhaltene Butter nicht ganz aus Fett, sondern aus:

Caseïn	0,94
Wasser	12,79
Fett	86,27
	100,00.

Demnach wurden beim Buttern nur 2,83 pC. Fett erhalten und 0,87 pC. blieben in der Milch zurück.

Diese Betrachtung zeigt daher, daſs die mechanische Methode hinlänglich genau für solche Versuche ist und daſs in der That das Gewicht der von den Thieren verzehrten Fettsubstanzen gröſser ist als das der in der Butter und den Excrementen ausgeschiedenen (bei diesem Versuche 20 — 30 Pfund).

Folgende Tafel gestattet einen Vergleich der Zusammensetzung des Grases (Lolium perenne) und des davon stammenden Mistes :

	Gras bei 100° C.	Mist bei 100° C.
Kohlenstoff	45,41	45,74
Wasserstoff	5,93	5,64
Stickstoff	1,84	1,81
Sauerstoff	39,21	37,03
Asche	7,61	9,78
	100,00	100,00.

Zweite Tafel.

	Braune Kuh.						Weifse Kuh.						
	Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Heu.	Gerste.	Milch.	Mist.	Butter	Gewicht der Kuh.	Heu.	Gerste.	Temp. F.
	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.U.Dr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd. Unz.Dr.	Pfd.U.Dr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	°
19 Juli	21,15, 9	83, 8, 0		1004	80 Gras	9	22, 0, 9	84, 1, 6		1018½	80 Gras	9	63
20 „	21,12, 5	84, 4, 0			„	9	22, 6,14	80,10,15			80 „	9	59
21 „	20, 5, 6	78, 5,12	3,10, 3		„	9	22, 1, 7	74,10, 0	3, 3, 4		80 „	9	63
22 „	21,13, 3	86, 4, 8			30 Heu	9	22, 4, 0	81,15, 9			30 Heu	9	58
23 „	19,14, 6	69, 4, 2			35 „	9	20,13,12	82,14, 7			35 „	9	61
24 „	19, 5, 8	82,11,15			35 „	9	21, 3,11	87, 4, 2			35 „	9	58
25 „	20,12, 2	87,11,15			35 „	9	21, 7, 3	87, 2, 4			35 „	9	60
26 „	21, 1, 3	100, 5,11		984	13 Heu 26 Gras	9	21,14, 8	91, 1, 7		1020	13 „	9	57
27 „	22, 1, 5	87, 3,15	3,15, 4		35 Heu	9	22, 9,14	87, 6,15	3,15, 4		26 G. 35 H.	9	61
28 „	21,11, 2	85, 5,15			36 „	9	22, 1,15	85,12, 3			30 Heu	9	58
29 „	22, 5, 2	88,10, 9			28¾	9	22,10,10	72, 8, 8			27½ „	9	58
30 „	22, 3,13	83,14,12			30 „	9	22, 8, 9	77, 2, 4			30 „	9	58
31 „	22, 7,15	80, 3,15		1016½	21 „	9	22, 8, 1	81, 9,15		1082	25 „	9	59
1 Aug.	22, 1, 4	55, 7, 0	3,15, 6		30 „	9	21,12,13	82, 7,11	3, 6, 4		30 „	9	
2 „	21, 5, 0	69,14,			30 „	9	21, 2,10	87, 3,			30 „	9	
3 „	20,10, 6	87, 5,15		1036	30 „	9	21, 6, 8	89, 8,12		1075½	30 „	9	
	341,13,9	1310,10 ,0	11 8,13	32 Zunah.	387¾ H. 266 Gras	144	344, 1, 0	1333, 7, 6	10,8,12	57 Zunah.	375½ H 266 Gr.	144	

Bei diesem Vesuch wurde die Gerste gemahlen, dann in warmem Wasser vertheilt und je 3 Pfund in Zwischenräumen während des Tags gegeben. Zur Bestimmung des Fettgehalts der Gerste wurden 3840 Gran getrocknet und dann wiederholt mit Aether behandelt, so lange er etwas auszog. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wog 83,70 Gran. Es bestand aus einem festen und einem flüssigen Theil, von dunkelbrauner Farbe. Die Gerste enthielt also 2,18 pC. Fett. 200 Gran Heu gaben an Aether 4 Gran = 2 pC. der wachsartigen Substanz ab. Der ganze Gehalt an Fettsubstanz in dem Futter der beiden Kühe betrug 25,95 Pfund im Heu, 6,27 Pfund in der Gerste; im Ganzen 32,22 Pfund. Der Mist enthielt 14 pC. fester Substanz im Mittel von mehreren Versuchen und 0,6 pC. Wachs. Diefs macht für die beiden Kühe 15,86 Pfund. Da nun die Butter 22 Pfund wog, so wurden im Ganzen abgeschieden an Fett 37,86 Pfund, oder 5,64 Pfund mehr als in der Nahrung enthalten war. Es ist wichtig zu bemerken, dafs die aus dem Mist durch Aether erhaltene Substanz, von grüner Farbe und wachsartiger Beschaffenheit war, ähnlich der aus Gras oder Heu durch Aether ausziehbaren, und dafs kein Körper von ölartiger Beschaffenheit erhalten werden konnte.

Man sieht hieraus, dafs nur ein Theil der wachsartigen Substanz des Futters durch die Verdauung von den Thieren aufgenommen wird, während die ölartige Substanz des Futters ganz verschwindet, indem sie ohne Zweifel einen wichtigen Zweck in dem Thierkörper erfüllt. Es ist interessant zu bemerken, dafs während wir in der Nahrung der jungen Säugethiere, der Milch nämlich, so reichliche Mengen von ölartigen Substanzen finden, diese vollständig in dem natürlichen Futter derselben Thiere im ausgebildeten Zustande fehlen, da das Gras durchaus eines jeden wahren ölartigen Bestandtheils entbehrt. Da wir an dem jungen Thiere eine höhere Temperatur

beobachten, so scheint das Fett zu ihrer Hervorbringung zu dienen.

Die Zusammensetzung der Gerste und ihrer Asche war folgende :

Kohlenstoff	46,11
Wasserstoff	6,65
Stickstoff	1,95
Sauerstoff	42,29
Asche	3,00
	100,00.

Asche	
Kieselerde	29,67
Phosphorsäure	36,80
Schwefelsäure	0,16
Chlor	0,15
Kalk	3,23
Eisenoxyd	0,83
Magnesia	4,30
Kali	16,00
Natron	8,86
	100,00.

Dritte Tafel.

August.	Braune Kuh. Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Malz.	Heu.	Weifse Kuh. Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Malz.	Heu.	Temp. F.
	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd. Unz.Dr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	°
14	20,12,10	89,14,		1010	9	26¼	22, 3, 3	94, 3, 8		1052	9	30	59
15	19, 2, 2	78,12, 0			9	26¼	21,11, 5	75,11, 0			9	30	56
16	19,10, 0	55, 8, 0	3, 7, 5½		9	26¼	21, 1, 2	88, 1, 0	3, 2, 3¾		9	30	57
17	18,11, 1	84,10,15			9	27	20,11,15	54,11, 8			9	30	53
18	18,13, 7	78, 0, 8			9	30	20, 0, 9	84, 0, 0			9	30	57
19	18,13,12	84,12, 2		995½	9	24¼	20,11, 3	76,10, 0			9	27	58
20	18,10, 8	64, 1,15			9	30	20, 3, 3	79,11,15			9	30	55
21	19,10, 3	76,14,12	4, 3, 5		12	30	21,14, 2	77, 9,12	3,10, 9		12	30	56
22	19,10, 9	72, 9, 8			12	20	22, 3, 8	79,15, 8			12	30	58
23	19, 4, 8	78, 0, 8			12	25	22, 7, 0	82, 5,15			12	30	59
24	19, 8, 8	85, 3, 0			12	21½	21, 6, 9	79, 0,10			12	36¾	59
25	20, 6, 5	78,10, 1			12	17¼	23, 1, 4	84, 3, 6		1028	12	30	59
26	19,11,15	77, 4, 9			12	26	23, 0,11	74, 3,15			12	26	59
27	19, 4, 3	71, 0, 7	3, 4, 1	996½	12	27¾	22, 3, 7	77, 5,13	2,14,11		12	26¾	59
28	19, 4, 0	83, 7. 0			12	26½	21,10, 1	74,15, 4			12	28	61
29	18, 8, 3	79, 0,12		1023½	12	26	19,10,12	76,13,13		1046	12	28	63
	309,14, 8	1237,14,	10,14,11¼	13½ Zunah.	150	409¾	345, 1, 8	12,5910,15	9,11, 7¾	Verl.6	151	472½	

Bei diesem Versuch enthielt das Heu 15,5 pC. Wasser. Der wachsartige Bestandtheil desselben wog 17,64 Pfund; 3840 Gran Malz mit Aether ausgezogen, gaben 52,7 Gran eines theils festen, theils flüssigen Fetts, von gleichem Ansehen und Eigenschaften mit dem aus Gerste. Der ganze Fettgehalt des Malzes betrug 4,14; dieses nebst dem Wachsgehalt des Heus giebt 21,78 Pfund fettartige Substanzen in dem Futter; dagegen betrug der Wachsgehalt des Mistes 14,98 Pfund, die Butter wog 20,6 Pfund, beide zusammen betragen 35,58 Pfund; demnach 13,8 Pfund mehr als der Fettgehalt des Futters. Das Malz hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,78	43,93
Wasserstoff	7,06	7,00
Stickstoff	1,50	1,62
Sauerstoff	45,39	45,68
Asche	1,27	1,77
	100,00	100,00

Asche		
Kieselsäure	28,74	28,65
Phosphorsäure	35,34	33,18
Chlor	»	0,36
Eisenoxyd	1,59	1,94
Kalk	3,89	5,13
Magnesia	9,82	»
Kali	14,54	11,72
Natron	6,08	4,90
	100,00	100,00

Vierte Tafel.

	Braune Kuh.							Weiſse Kuh.							
	Milch.	Mist.	Butter.	Gew. der Kuh.	Gerste.	Melasse.	Heu.	Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Gerste.	Melasse.	Heu.	Temp. F.
August	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz Dr.	Pf.Unz.Dr.	Pfd.	Pf.	Pf.	Pfd.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pf.Unz.Dr.	Pfd.	Pf.	Pf.	Pfd.	°
4	18, 8, 1	84,10, 4		1036	9		25½	20, 9, 8	87, 0, 0		1075½	9	0	23¼	60
5	22, 1, 0	85, 9, 0			9	3	23	21, 9, 2	87, 5, 0			9	3	30	63
6	21,15, 5	94,12,12	3,10, 7		9	3	30	23, 0, 2	98,13,12	3, 4, 5		9	3	30	60
7	21, 9, 8	93, 9,15			9	3	24½	23, 4,15	87, 6,15			9	3	21	60
8	21, 1, 7	97,13, 4			9	3	30	23, 7, 6	84, 4,			9	3	30	57
9	20, 6, 2	79, 9, 0			9	3	30	23, 1,14	86, 2,15			9	3	30	59
10	19,13, 8	77,15, 2			9	3	26	22, 5,13	80,12, 2			9	3	26¼	59
11	19, 7,13	70, 6, 6	3,10, 7		9	3	25	21,13,10	82, 8, 5	3, 4, 5		9	3	30	59
12	19, 9,15	85, 4, 0			9	3	30	22,10, 2	86, 6, 8			9	3	30	59
13	19, 3, 6	81,14, 4		1038	9	3	26	22, 7,11	86, 1, 0		1106	9	3	26	59
	203,11, 7	851, 7,15	7, 4,14	2 Zun.	90	27	269	203,12,11	866,12, 9	6, 8,10	30½ Zunah.	90	27	274½	

Der Gehalt an Oel in der Gerste betrug für beide Kühe 3,92 Pfund; das Wachs in dem Heu 10,87 Pfund, im Ganzen 14,79; die Butter wog 13,81 Pfund, das Wachs in dem Mist 10,30, zusammen 24,11 Pfund oder 9,32 Pfund mehr als in dem Futter enthalten war.

Fünfte Tafel.

September	Braune Kuh. Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Gerste.	Leinsamen	Heu.	Weifse Kuh. Milch.	Mist.	Butter.	Gew. der Kuh.	Gerste.	Leinsamen	Heu.	Temp. F.
	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.U. Dr.	Pfd.	Pf	Pf.	Pfd.	pfd.Unz.Dr.	Pf. Unz.Dr.	Pfd.U.Dr.	Pfd	Pf.	Pf.	Pfd.	°
4	19,10, 9	75, 6, 4		992	9	3	24¾	21, 2, 8	77,10,15		1056	9	3	18¾	58
5	20, 6, 3	77, 7, 0			9	3	30	22, 1, 5	86, 1, 7			9	3	27¾	56
6	20, 0,14	81,10, 3	3,11, 8½		9	3	26¼	22, 4, 0	87, 7,11	3, 6, 8½		9	3	25	55
7	20, 8, 0	82, 8, 2			9	3	27½	23,11, 3	87, 7,11			9	3	25¾	55
8	20, 9, 5	84, 8, 8		992	9	3	21	23,11, 2	74, 2, 0		1060½	9	3	20¼	57
9	20, 8,14	86,11, 4			9	3	30	23,12, 3	83, 7, 3			9	3	30	59
10	20, 5, 6	77,12,12			8	4	26½	23, 5, 4	70, 6, 7			9	4	27¾	57
11	20,13, 5	70, 1, 6	3, 7		6	6	30	24, 6,13	70, 6, 7	3, 6,12		9	6	26	53
12	22, 2, 4	76, 5, 8			6	6	22	24, 6, 0	72, 0, 0			9	6	20	52
13	20,10, 2	76,10, 4		1027	6	6	27½	21,13, 2	76, 5,12		1060	9	6	28	52
	205,10, 4	789, 1, 3	7, 2, 5½	Zun.35	80	40	267½	230, 9, 8	785, 7, 9	6,13, 4½	Zun.4	90	40	249¼	

Der Oelgehalt des Leinsamens betrug 4 pC., und somit wog das darin enthaltene Oel im Ganzen 3½ Pfund, das in der Gerste 3,48, in dem Heu 10,32 Pfund. Summe des Fetts im Futter 17,80 Pfund; in dem Mist betrug das Fett 9,44 und die Butter wog 14 Pfund, zusammen also 23,44 Pfund oder 5,64 Pfund mehr als in dem Futter enthalten.

Bei diesem Versuch bemerkt man, daſs, obgleich die Leinsamen doppelt so viel Oel enthalten, als die Gerste, der Ertrag an Butter doch nicht durch Vermehrung der Leinsamen stieg.

Sechste Tafel.

	Braune Kuh.						Weiſse Kuh.						
September	Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Bohnenmehl.	Heu.	Milch.	Mist.	Butter.	Gewicht der Kuh.	Bohnenmehl.	Heu.	Temp. F.
	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.U.Dr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd.Unz.Dr.	Pfd. U. Dr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.
14	19, 3, 2	74, 5,10		1023	12	30	23,14, 3	84, 4, 8		1060	12	25	56
15	20, 8, 2	70, 3, 8			12	30	22, 5, 6	74, 0, 0			12	24	46
16	19, 0, 4	74,12, 0	3,11,10		12	28	21, 2, 6	64, 8, 0	3, 12, 6½		12	20	55
17	19,10, 6	84, 3, 4			12	28	22,15, 2	60, 1,12			12	20½	55
18	21, 5,12	80,10, 4			12	30	25, 4,14	72,15, 0			12	30	58
	99,11,10	384, 2,10	3,11,10		60	148	115, 9,15	355,13, 4	3, 12, 6½		60	119½	

Die Menge des Fetts in den Bohnen für beide Thiere betrug 2,44 Pfund (die Bohnen enthalten 2,035 pC. Fett), der Wachsgehalt des Heu's 5,35 Pfund, der ganze Gehalt an fetten Substanzen daher 7,97 Pfund. Die Butter wog 7,5 Pfund und das Wachs in dem Dung 4,44 Pfund, der Gehalt an Fett in den Excreten daher 11,94 Pfund, demnach 4,05 Pfd. mehr als in der Nahrung. Bei diesem Versuch verdient erwähnt zu werden, daſs die weiſse Kuh täglich mehr Milch und Butter gab als bei jedem vorhergehenden Futter, ein

Resultat, das der Ansicht nicht günstig ist, dafs die Butter aus dem Zucker erzeugt wird. Es mufs diefs als eine wichtige Thatsache betrachtet werden, da man erwarten mufste, dafs die Thiere durch die lange Einsperrung, der sie unterworfen wurden, an Milchertrag abnehmen würden.

Aus den Zahlen der vorhergehenden ausgedehnten Reihe von Versuchen ergiebt sich, dafs das Oel und Wachs des Futters unzureichend ist zur Erzeugung der Butter. Die nächste interessante Frage ist die Beziehungen zwischen dem Fettgehalt des Futters und der Butter der Kuh aufzufinden, oder in andern Worten: Befördert ein Oelgehalt der Nahrung die Erzeugung der Butter. Aus folgender Tafel scheint hervorzugehen, dafs kein bestimmtes Verhältnifs zwischen beiden Mengen besteht.

	Verhältnifs von Butter zu Oel und Wachs.	Verhältnifs von Butter zu Körnern.
1. Gras	100 : 297	1 : »
2. Gerste	» : 146	» : 13
3. Malz	» : 105	» : 14½
4. Gerste und Melasse .	» : 107	» : 13
5. Gerste und Leinsamen	» : 127	» : 17
6. Bohnen	» : 103	» : 16.

In dem zweiten und vierten Versuch wurde das Verhältnifs zwischen der Gerste allein und der Butter genommen und die Melasse aufser Acht gelassen; es ist dasselbe in beiden Fällen das Nämliche, was zu beweisen scheint, dafs die Melasse keinen Theil an der Erzeugung der Butter hatte. In dem fünften Versuch würde das Verhältnifs von Butter zu Gerste nur wie 1 : 11 seyn; ein Beweis, dafs die Leinsamen Theil an der Erzeugung der Butter hatten, aber nicht so bedeutend als Gerste allein Aus obiger Tafel möchte hervorgehen, dafs eine Mischung von Gerste und Leinsamen das kostspieligste Futter zur Erzeugung der Butter ist, und zunächst würden Bohnen kommen. Aber aus der ganzen Reihe der Versuche ergiebt sich, dafs aller

Wahrscheinlichkeit nach eine geringere Menge dieser Futterarten eine ganz gleiche Wirkung gehabt haben würde und dafs kein vergleichbarer Vortheil entsteht, wenn man 3 oder 9 Pfund von Gerste oder ähnlichen Früchten anwendet.

Die folgende Tafel gestattet eine Vergleichung des Einflusses der verschiedenen Futterarten auf die Menge der Milch und Butter, ohne Berücksichtigung der Quantität des Futters.

Die Menge der Milch und Butter wurde in fünf Tagen gewonnen :

	Milch Pfd.	Butter Pfd.	Stickstoff im Futter.	Verhältn. v. trockenem Futter zu trockenem Dung.
1. Gras	114	3,50	2,32	100 : 33,60
2. Gerste und Heu . .	107	3,43	3,89	„ : 34,60
3. Malz und Heu . . .	102	3,20	3,34	„ : 31,60
4. Gerste, Melasse u. Heu	106	3,44	3,82	„ : 38,60
5. Gerste, Leinsam. u. Heu	108	3,48	4,14	„ : 34,60
6. Bohnen und Heu . .	108	3,72	5,27	„ : 31,50.

Aus dieser Tafel sieht man, dafs Gras die gröfste Menge von Milch und nahezu auch die gröfste Menge von Butter hervorbringt, obgleich dasselbe kein Oel enthält, und die Bohnen, welche die nächst geringste Menge von wirklichem Oel enthalten, gaben das beträchtlichste Gewicht von Butter. Die dritte Columne wurde hinzugefügt, um das Verhältnifs zwischen den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Futters zur Butter zu zeigen. In allen Fällen steigt mit dem Stickstoffgehalt der Nahrung der Ertrag an Butter; die einzige bemerkenswerthe Ausnahme findet beim Gras Statt, welches mehr Butter lieferte, obgleich der Stickstoffgehalt verhältnifsmäfsig gering ist. Diefs scheint auf den ersten Blick in Beziehung zu den Umständen zu stehen, unter denen sich die Thiere befanden, indem bei der Grasfütterung sie unmittelbar von der Weide kamen und man glauben könnte, als hätten sie damals gröfsere verdauende Kraft besessen,

als nachdem sie Monate lang eingesperrt gestanden. Diese Ansicht kann uns indessen keine Erklärung abgeben, da die relative Menge der durch die Verdauungswerkzeuge in den Körper aufgenommenen Menge der Nahrung bei der Grasfütterung nicht gröfser war wie gewöhnlich. Von dem in den Magen der Kuh gebrachten Futter wurden im Mittel 67 pC. aufgenommen und 33 pC. als Excremente ausgeschieden, wie man aus der letzten Spalte der vorhergehenden Tafel ersieht. Es scheint nun, dafs der wirkliche Betrag des aufgenommenen Futters bei der Grasfütterung gröfser war als in den andern Fällen. Bei der Grasfütterung finden sich noch einige andere Anomalien, welche uns bestimmen könnten, diese Versuche bei gegenwärtiger Vergleichung aufser Acht zu lassen. So sehen wir z. B. gegen Ende dieses Versuchs die Buttermenge rasch und ohne Verhältnifs abnehmen, was bei den übrigen Versuchen nicht Stattfindet. Ohne diese Sache für abgemacht zu halten, glaube ich doch, dafs das Verhältnifs zwischen der Buttermenge und dem Stickstoffgehalt der Nahrung wahrscheinlich mehr als zufällig ist.

Es würde wohl voreilig seyn, schon jetzt eine Meinung aufzustellen über die wahrscheinliche Art der Einwirkung der albuminösen Körper auf die Erzeugung der Butter, bevor wir mit den Veränderungen, welche diese Körper durch chemische Einflüsse erleiden, besser bekannt sind. Es ist vielleicht hinreichend, auf die Erzeugung der Buttersäure aus faulendem Fleisch (Wurtz) hinzuweisen, sowie auf die jedermann bekannte Thatsache der Bildung der Buttersäure aus Zucker durch die Einwirkung von faulem Käse.

Ueber eine Verbindung von Wismuthoxyd, Kali und Weinsteinsäure,

von *A. Schwarzenberg.*

Wismuthoxyd, durch Digeriren des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds mit Aetzkali erhalten, wurde mit Weinstein gekocht, so dafs aber noch Wismuthoxyd im Ueberschufs vorhanden war.

Das Filtrat stellt eine klare, schwerflüssige Flüssigkeit dar, die wie Brechweinsteinlösung durch starke Mineralsäuren gefällt wird; durch Wasser wird sie nicht getrübt.

Diese Lösung wurde im Wasserbade concentrirt, wobei sich ein schweres krystallinisches Pulver absetzte, das eine rein weifse Farbe besafs. Dieses Pulver wird durch Wasser zersetzt; ich erhielt eine sauer reagirende Flüssigkeit, die erst nach langem Stehen klar wurde und vor dem Absetzenlassen trübe durch's Filter ging. Die klare Flüssigkeit reagirt sauer und enthielt kein Wismuth gelöst.

Die Substanz wurde im Wasserbade getrocknet; die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht und es wurde nicht ausgepumpt.

I. 0,4535 Grm. Substanz gaben 0,2047 Grm. Kohlensäure und 0,0314 Grm. Wasser.

II. 0,5306 Grm. Substanz gaben 0,2380 Grm. Kohlensäure und 0,0340 Grm. Wasser.

III. 1,5444 Grm. Substanz gaben 0,6887 Grm. Kohlensäure und 0,0818 Grm. Wasser.

IV. 2,3377 Grm. Substanz gaben 0,4523 Grm. Chlorkalium.

V. 0,9938 Grm. Substanz in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelwismuth in Salpetersäure gelöst, dann mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und gekocht, gaben 0,5857 Grm. Wismuthoxyd.

Es wurde gefunden in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV. u. V.
Kohlenstoff	12,31	12,23	12,16	„
Wasserstoff	0,77	0,71	0,59	„
Sauerstoff	„	„	„	„
Wismuthoxyd	„	„	„	58,94
Kali	„	„	„	12,22.

Analysen I. und II. wurden mit zu wenig Substanz unternommen und können nicht berücksichtigt werden.

Es berechnet sich hieraus die Formel :

$$C_8\ H_2\ O_8 + BiO_3,\ KO,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	12,06	12,16
Wasserstoff	0,50	0,59
Sauerstoff	16,09	16,09
Wismuthoxyd	59,52	58,94
Kali	11,83	12,22
	100,00	100,00.

Dieser bei 100° getrocknete Wismuthweinstein entspricht in seiner Zusammensetzung dem bei 190° getrockneten Brechweinstein.

Chirurgische Operationen unter dem Einflusse des Aetherdampfes.

Dr. J. C. Jackson in Boston hat die interessante Entdeckung gemacht, dafs wenn man eine Person mit Aetherdampf geschwängerte Luft einathmen läfst, dieselbe theilweise oder ganz gefühllos wird und in diesem Zustande die schmerzhaftesten chirurgischen Operationen ohne Gefühl und ohne nachtheilige Einwirkungen auf das Nervensystem aushalten kann.

Der Apparat, dessen man hierzu bedarf, ist äufserst einfach. Anfangs benutzte man einen in Aether getauchten Schwamm oder ein Taschentuch, aber die ausgeathmete Feuchtigkeit vermischte sich bald mit dem Aetherdampf, und man fand es besser, eine zweihalsige Kugel oder Flasche mit passendem Mundstück anzuwenden. Dieses Mundstück hat zwei Ventile, welche das Eintreten des Aetherdampfes aus der Flasche gestatten, aber das Zurücktreten der ausgeathmeten Luft in den Apparat verhindern. Man bringt das Mundstück an die eine Mündung der Flasche, während die Luft frei durch die andere eindringen kann und durch die mit Aether befeuchteten Schwämme in die Flasche geht; die ausgeathmete Luft geht durch das eine Ventil in die Atmosphäre zurück.

Obgleich erst kurze Zeit seit der ersten Anwendung des Aetherdampfes durch Dr. Jackson verstrichen ist (die erste bedeutende Operation wurde den 16. October vergangenen Jahres unternommen), so scheint sie doch in Amerika und in England schon sehr verbreitet zu seyn, da die Zeitungen beinahe täglich von seiner wirksamer Anwendung Nachricht geben.

Dr. Bigelow, einer der Aerzte an dem Massachusetts-Hospital in Boston, hat in einer in dem »Boston Medical Journal« veröffentlichten Abhandlung von einer Reihe von Operationen

Nachricht gegeben, die an Patienten unter dem Einflufs des Aetherdampfes ausgeführt wurden. Die Resultate dieser zahlreichen Versuche an Personen von jedem Alter und von beiderlei Geschlecht scheinen zu zeigen, dafs die Anwendung des Aetherdampfes nicht die geringste Gefahr für den Patienten hat, da in keinem Falle nach dem Gewinnen des Bewufstseyns schädliche Folgen eintraten.

Die Dauer der Bewufstlosigkeit scheint von dem Alter und der Constitution des Patienten abzuhängen, sowie von der Länge der Zeit, während welcher die Einathmung Stattfindet. Man mufs 1 — 3 Minuten einathmen, bis die Wirkung eintritt; die Pupille wird dann erweitert und die Augen nehmen einen starren Ausdruck an, worauf eine mehr oder minder weniger vollständige Besinnungslosigkeit eintritt. Man mufs nun sogleich die Operation beginnen, da die Wirkung bald vorüber ist und nach 2 — 3 Minuten der Patient seine volle Besinnung wieder erhält. Wenn indessen nach Eintritt der Besinnungslosigkeit längere Zeit mit der Einathmung des Dampfes fortgefahren wird, so hält die Ohnmacht gewöhnlich weit länger an. In einigen von Dr. Bigelow angeführten Fällen blieb der Patient 20 Minuten bis 1 Stunde besinnungslos. Die Art der Ohnmacht, welche nach dem Einathmen des Aetherdampfes eintritt, ist nicht immer dieselbe. Einige Personen wufsten nach dem Wiedergewinnen der Besinnung durchaus nicht, was mit ihnen während des Schlafes vorgenommen worden war; andere hatten eine dunkele Erinnerung von der Operation, wobei es ihnen zuweilen schien, dafs die Operation an jemand anderem vorgenommen worden sey. Manche scheinen, besonders unter den Händen des Zahnarztes, durch Verdrehung der Muskeln des Gesichts, Schmerzen zu leiden; sie wimmern oder schreien selbst und doch erklären sie nachher Nichts von dem zu wissen, was mit ihnen vorging. Einige haben angenehme Träume, während die schmerzhafteste Operation an ihnen ausgeführt wird.

Nach Allem dem scheint es bewiesen zu seyn, dafs der Chirurge ein sicheres und leicht anzuwendendes Mittel erhalten hat, den Patienten in einen Zustand zu versetzen, in dem er ohne Schmerzen zu fühlen, operirt werden kann, wobei er zugleich den Patienten in seiner Gewalt hat, ohne genöthigt zu seyn dazu Kraft anzuwenden. Viele Personen werden sich dann schmerzhaften Operationen unterwerfen, wenn sie wissen, dafs sie in einem Zustande vorgenommen werden können, in dem sie nichts davon verspüren.

Vermischte chemische Notizen;

von Dr. *J. E. de Vry*,
Lector der Chemie in Rotterdam.

---

1. *Leichte gefahrlose Bereitung der chlorigen Säure* (ClO_3).

Bei einem Versuche zur Bereitung der Chlorsäure durch Vermischung der Lösungen von gleichen Aequivalenten Weinsteinsäure und chlorsaurem Kali, erhielt ich bei der Erkältung der gemischten heifsen Lösung statt des erwarteten Weinsteins, ein Doppelsalz aus chlorsaurem und weinsaurem Kali bestehend. Die Mutterlauge, welche stark sauer war, enthielt freie Chlorsäure und Weinsteinsäure, und lieferte durch Kochen in einer Retorte eine reichliche Menge chlorige Säure, die nur mit Kohlensäure verunreinigt war.

2. *Chlorigsaures Proteïn und chlorigsaurer Leim.*

Die oben genannte leichte Bereitungsart der chlorigen Säure veranlafste mich, die Bildung dieser durch Hrn. Prof. Mulder beschriebenen Körper, auf welchen die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Proteïns theilweise basirt ist, durch Zusammenbringung

von chloriger Säure, Proteïn und Leimlösung zu versuchen. Das Resultat war aber, dafs wenn eine Verbindung von chloriger Säure mit Proteïn und Leim wirklich besteht, diese Verbindung in Wasser löslich ist und gar nicht übereinstimmt mit dem durch Chlor in einer Proteïnlösung oder Leimlösung gebildeten Niederschlag, welche Zersetzungsproducte durch Hrn. Prof. Mulder chlorigsaures Proteïn und chlorigsaurer Leim genannt werden.

3. *Leichte Bereitung von reiner Cyanursäure.*

Wenn man chlorwasserstoffsauren Harnstoff, erhalten durch Leiten trockener Chlorwasserstoffsäure über gepulverten Harnstoff, in einem Oelbade erhitzt, so wird er bei 145° mit Heftigkeit zersetzt unter Entwickelung von Salmiak, während die Hitze bis über 200° steigt, obgleich das Bad sogleich entfernt wurde. Nach Auflösung der festen Masse in heifsem Wasser erhält man durch Erkältung eine grofse Menge schneeweifse Cyanursäure, während die Mutterlauge Salmiak enthält.

Wenn man, statt bei 145° das Bad zu entfernen, die Erhitzung fortsetzt bis ungefähr 320° und die Masse mit Wasser hitzt, so erhält man nicht mehr Cyanursäure, aber den durch Hrn. Prof. v. Liebig und Wöhler gefundenen weifsen Körper.

4. *Bestimmung des Braunsteingehalts.*

Bei der grofsen Menge von Braunsteinproben, welche ich jährlich anstellen mufs, habe ich die Methode von Will und Fresenius immer bewährt gefunden, so dafs ich überzeugt bin, dafs wenn zwei Chemiker den nämlichen Braunstein untersuchen, sie das nämliche Resultat erhalten werden. Die tägliche Erfahrung hat mir aber gelehrt, dafs die Braunsteinprobe von der nämlichen Parthie Braunstein durch zwei Chemiker ausgeführt, fast immer verschiedene Resultate liefert. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt in dem Wasser, das immer im Braun-

stein enthalten ist, dessen Gehalt bisweilen 15 pC. beträgt. Wenn dieser Wassergehalt sich nicht änderte, brauchte man ihn nicht zu berücksichtigen, aber er ändert sich immer, indem er mit trocknem Wetter abnimmt und bei Regenwetter zunimmt, wozu beiträgt, dafs er meistens in offenen Schiffen transportirt wird. Es würde defshalb wünschenswerth seyn, dafs die Chemiker übereinkommen könnten, den Braunstein immer im getrockneten Zustande zu untersuchen und den Wassergehalt besonders zu bestimmen, eben so wie diefs bei der Potascheprobe geschieht.

Ueber Darstellung des Cyankaliums;
von *Carl Clemm.*

Die Darstellung des Cyankaliums ist in diesen Annal. Bd. LXI S. 285 so genau beschrieben worden, dafs Jeder in chemischen Arbeiten etwas Geübtere bei genauer Beobachtung des bezeichneten Ganges der Operation sicher ein gutes Präparat erhalten mufs; aber demungeachtet hört man noch öfters Klagen wegen mifslungener Bereitung.

Fresenius und Haidlen machen in ihrer Abhandlung über die Anwendung des Cyankaliums in der Analyse auch einige Bemerkungen über Darstellung desselben, erwähnen aber nichts von den Ursachen des Mifslingens. Durch öfters wiederholte Bereitung des Cyankaliums glaube ich alle dabei vorkommende Erscheinungen und auch die Ursachen, welche möglicher Weise ein Verderben des Präparats herbeiführen, genau kennen gelernt zu haben. Ich erlaube mir daher, auf diese Ursachen aufmerksam zu machen und das Wesentliche der Liebig'schen Vorschrift zu wiederholen.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 8 Thln. wasserfreiem Ferrocyankalium mit 3 Thln. trockenem kohlensaurem Kali in einem bedeckten, am besten eisernen Tiegel, bis die schmelzende Masse schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist und eine durch Eintauchen mit einem Eisenspatel herausgenommene und erkaltete Probe vollkommen weifs erscheint, so ist alles Blutlaugensalz reducirt. Nimmt man nun den Tiegel aus dem Feuer, so hört durch die gelinde Abkühlung die Gasentwickelung alsbald auf und das ausgeschiedene Eisen setzt sich, besonders durch sanftes Aufstofsen des Tiegels, bald ab, so dafs man mit einiger Geschicklichkeit das meiste Cyankalium von dem Eisen abgiefsen kann. Um es ganz von Eisen frei zu haben, giefst man es am besten durch einen fein durchlöcherten, zuvor stark erhitzten Eisenlöffel in ein mehr hohes als flaches Gefäfs von Silber, Eisen oder Porzellan mit glatten Wänden aus und stellt dieses etwas warm, so dafs es langsam erkaltet. Man kann dann später den unteren eisenhaltigen Theil von dem eisenfreien mit einem scharfen Instrument abschlagen. Die Reinheit des Cyankaliums hängt natürlich von der Reinheit der dazu verwendeten Materialien ab; besonders ist der Schwefelsäuregehalt des kohlensauren Kalis zu vermeiden, weil alsdann der Schwefel in Form von Schwefelkalium in das Cyankalium kommen und seine Anwendung in der Analyse theilweise verhindern würde.

Bei dieser Schmelzung bildet sich zuerst nur Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul:

$$2\ K\ Cy,\ Fe\ Cy + K\ O,\ CO_2 = 3\ K\ Cy + FeO,\ CO_2.$$

Das kohlensaure Eisenoxydul zerfällt aber bei dieser Hitze schon in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxyduloxyd, welches Letztere durch das schmelzende Cyankalium zu metallischem Eisen reducirt wird. Erst bei lang anhaltender Hitze zersetzt sich das kohlensaure Eisenoxydul vollständig, und defshalb bemerkt man nach längst beendigter Zersetzung des Blutlaugensalzes und Bildung des Cyankaliums immer noch eine Gasentwickelung. Von der

Dauer der Schmelzung mufs daher der Gehalt an cyansaurem Kali sehr abhängig seyn.

Das rückbleibende Eisen von lang geschmolzenem Cyankalium, bei Luftabschlufs mit kaltem Wasser ausgewaschen, entwickelte mit Säure übergossen, aufser Wasserstoffgas, immer noch etwas Kohlensäure.

Schmilzt man nach Angabe mancher Bücher, in welche sich die Liebig'sche Bereitungsart des Cyankaliums nicht ganz richtig übertragen hat, indem gesagt wird: man solle schmelzen, bis die Masse bei hellem Rothglühen ruhig fliefse, so erhält man meist ein grau gefärbtes Präparat. Macht man die Schmelzung in einem verschlossenen Gefäfs von Eisen und fängt die sich entwickelnden Gase auf, so bemerkt man, wie sich bei gesteigerter Hitze die relativen Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxydgas verändern, indem sich die Menge des Kohlenoxyds vermehrt. Offenbar mufs bei der höheren Temperatur ein Theil der durch das Cyankalium streichenden Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt worden seyn und diese Reduction erstreckt sich gewifs auch noch theilweise auf das Kohlenoxyd; es scheidet sich Kohle aus, und daher die Färbung des Cyankaliums.

Löst man auf diese Weise grau gewordenes, von Eisentheilchen ganz freies Cyankalium kalt in Wasser auf, so bleibt bei der Filtration ein schwarzer Körper zurück, welcher getrocknet auf dem Platinblech ganz verbrennt und in der That alle Eigenschaften der Kohle hat. — Diese so fein zertheilte Kohle läfst sich durch Umschmelzen und Absetzenlassen ihres geringen specifischen Gewichts wegen, natürlich nicht mehr aus dem Cyankalium entfernen. Man kann bei neuen Schmelzungen einen Theil von solchem grau gewordenen Cyankalium zusetzen, ohne dadurch zu schaden. Das ausgeschiedene Eisen scheint hier die feinzertheilte Kohle mit niederzureifsen.

Entdeckung von Baumwolle in Leinen;
von *G. C. Kindt* in Bremen.

Baumwolle in Leinen ist ein Gegenstand, der schon oft besprochen worden ist; vielleicht stünde es um die vaterländische Leinenindustrie besser, wenn man vor Jahren schon ein Mittel gekannt hätte, *Baumwollenfäden in Leinwand aufzufinden.* Es sind viele Versuche defshalb angestellt, allerlei Verfahren empfohlen, aber bis jetzt hat keines genügt. Sehr merkwürdig fand ich es daher, als ein durchreisender Fremder vor drei Wochen mir eine Probe Leinwand zeigte, *aus deren einen Hälfte alle Baumwollenfäden weggebeizt waren.* Er hatte sie in *Hamburg* erhalten und fragte mich, ob ich ihm ein Verfahren zur Erreichung dieses Zweckes angeben könne.

Da nun seitdem über diesen Gegenstand, meines Wissens, nichts bekannt geworden, derselbe aber von so allgemeinem Interesse ist, so halte ich es für Pflicht, meine darüber gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Bei meinen Versuchen über Schiefsbaumwolle, Flachs etc. hatte ich die Bemerkung gemacht, dafs diese beiden Substanzen sich gegen die concentrirten Säuren etwas verschieden verhielten, und obgleich es lange bekannt ist, dafs concentrirte Schwefelsäure *alle* Pflanzenfaser in Gummi und durch längere Einwirkung in Zucker verwandelt, so sah ich Baumwolle doch viel schneller von der Schwefelsäure verwandelt werden als Flachs. *Concentrirte Schwefelsäure* ist mithin das Mittel, durch welches man aus mit Baumwolle gemengter Leinwand jene entfernen kann, und folgendes *Verfahren* führt zur Erreichung dieses Zweckes.

Das zu prüfende Gewebe mufs durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Regen- oder Flufswasser, längere Zeit fortgesetztes Kochen und nachheriges Ausspülen in genanntem Wasser

von aller Appretur möglichst vollständig befreit werden und ich bemerke ausdrücklich, dafs eine gänzliche Entfernung derselben zum Gelingen des Versuchs durchaus nothwendig ist. — Nachdem es dann gut getrocknet worden, taucht man die Probe, etwa bis zur Hälfte, in gewöhnliches englisches Vitriolöl und hält sie, nach der Stärke des Gewebes, etwa eine halbe bis zwei Minuten darin. Man sieht die Probe, soweit sie eingetaucht worden, durchscheinend werden. Sie wird darauf in Wasser gelegt, diefs löst die aus der Baumwolle erzeugte gummiartige Masse auf. Durch vorsichtiges gelindes Reiben mit den Fingern kann man diese Auflösung noch befördern. Da aber selbst durch wiederholtes Waschen in frischem Wasser nicht leicht alle Säure weggeschafft wird, so thut man gut, die Probe einige Augenblicke in Salmiakgeist zu legen (gereinigte Pottasche, oder Soda in Wasser gelöst bewirken dasselbe) und dann nochmals mit Wasser auszuwaschen. Nachdem sie durch gelindes Pressen zwischen Druckpapier von dem gröfsten Theil der Feuchtigkeit befreit worden, trocknet man sie. War Baumwolle vorhanden, so fehlen nun die Baumwollenfäden in dem Gewebe, soweit es in die Säure getaucht worden und durch Zählen der Fäden beider Probetheile läfst sich der Gehalt schätzen.

Hat man die Probe zu lange in der Schwefelsäure liegen lassen, so werden auch die Leinenfäden mürbe oder gar zerfressen. Blieb sie nicht lange genug darin, so ist nur etwas von den Baumwollenfäden abgebeizt. Man mufs, wenn man dieselbe Probe brauchbar machen will, sie abwaschen, trocknen und das Eintauchen in die Säure wiederholen. Ist der zu prüfende Stoff reine Leinwand, so wird der in Säure getauchte Theil auch durchscheinen, aber langsamer und in allen Fäden gleichmäfsig, während bei der gemischten die Baumwollenfäden schon ganz durchsichtig sind, wenn die Flachsfäden noch weifs und undurchscheinend bleiben. Die Schwefelsäure greift zwar die Flachsfäden der reinen Leinwand an, sie werden dünner und die

Probe behält, soweit die Säure darauf wirkte, nach dem Trocknen auch etwas Durchscheinendes, aber man kann alle Fäden in der Probe ihrem Laufe nach erkennen.

Baumwollengewebe ohne Flachsfäden löst sich schnell in der Säure gänzlich auf, oder liefs man es nur einen Augenblick darin, so ist dasselbe doch so mürbe und gummiartig geworden, dafs man Baumwollengewebe, auf die angeführte Weise behandelt, nicht leicht verkennen wird.

Ueber die unorganischen Bestandtheile des Hühnerbluts;

von *W. Henneberg.*

In dem Folgenden sind die Resultate einer Untersuchung enthalten, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig unternommen habe. Es wurde zu derselben das Blut von etwa hundert Hühnern verbraucht.

Ueber das Blut der Vögel liegen nur wenige Bestimmungen vor; ich finde als einzige Angaben die im Handwörterbuch I. mitgetheilten, wonach in 100 Theilen des Bluts vom Hahn enthalten sind (Duma's und Prévost) :

Wasser	77,99
Feste Theile	22,01,

und doch dürfte man vermuthen, gerade hier ein klares Einsehen in das Verhältnifs zwischen Blutbestandtheilen und Nahrung zu erhalten, da diese sehr einfach und genügend bekannt ist. Von einer anderen Seite findet der inzwischen entdeckte bedeutende Kieselerdegehalt der Federn in dem Folgenden eine überraschende Erklärung.

Das angewandte Blut war eine Mischung von arteriellem und venösem, wie es beim Schlachten erhalten wird. Es reagirte deutlich alkalisch.

Wassergehalt.

Blut vom Hahn.

18,068 Grm. gaben trockenen Rückstand (bei 100° C.) 3,238, also 17,92 pC., folglich Wasser 82,08.

Blut vom Huhn.

23,48 Grm. verloren beim Trocknen 19,176 Grm. = 81,72.

129,23 Grm. lieferten trockene Substanz 25,60, also Wasser 80,20.

Als Mittel aus diesen Versuchen stellt sich heraus :

Wasser	81,33
Feste Theile	18,67.

Aschengehalt.

Derselbe wurde im trockenen Blute bestimmt :

Huhn	15,616 Grm.	gaben	0,926	=	5,96 pC.	Asche.
	16,106 „	„	0,936	=	5,81 „	„
	4,274 „	„	0,250	=	5,85 „	„
Hahn	3,230 „	„	0,212	=	6,56 „	„

also im Durchschnitt 6,045

oder im ganzen Blute 1,129.

4,614 Grm. Asche hinterliefsen nach dem Behandeln mit Salpetersäure, wobei durchaus kein Aufbrausen bemerkbar war, einen Rückstand von 0,4925 Gmr. bei 100° getrocknet, der nach dem Glühen 0,3645 Grm. wog. Der Gehalt an Kohle beträgt also 0,128, so dafs für die angewandte Menge der reinen Asche übrig bleibt 4,486 Grm. Von dem Rückstande wurden 0,3455 Grm. mit Barythydrat geglüht, doch ohne gewünschten Erfolg, indem noch immer, nach dem Behandeln mit Säure und Abdampfen zur Trockene, eine Masse zurückbleibt, welche Phosphorsäure und

Eisen enthielt. Die Gewichtsmenge war 0,1085 Grm. Durch einen Zusatz von Schwefel Schwefel zu der mit kohlensaurem Natron zum zweiten Male geschmolzenen Masse, gelang es endlich, eine vollkommen weifse Kieselerde abzuscheiden, welche 0,0485 Grm. wog; also für's Ganze berechnet 0,0557 Grm. oder 1,24 pC., das ist für das flüssige Blut 0,0139 pC.

Die gewonnene Kieselerde gab mit kohlensaurem Natron eine klare Glasperle, die jedoch immer noch eine Spur von Eisenfärbung zeigte. Das Eisen wurde nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak aus dem Filtrate durch Schwefelammonium gefällt. Die ursprüngliche Lösung gab Eisenoxyd 0,109 Grm.; die vereinigten Flüssigkeiten der unlöslichen Theile 0,131 Grm., also zusammengenommen 0,240 Grm., das ist 5,35 pC. der Asche oder 0,060 pC. des flüssigen Blutes.

Um das Eisen aus dem Blute direct zu bestimmen, wurden einige Quantitäten mit Chlor behandelt bis zur vollkommenen Entfärbung. Durch diese Operation wird aus dem Ochsenblute die Gesammtmenge des Eisens ausgezogen. Das Hühnerblut verhielt sich jedoch anders. Nach der Behandlung des Bluts mit Chlor wurde aus dem Filtrat das Eisenoxyd wie oben erhalten:

59,50 Grm. Blut	gaben	0,0065 Grm.	Eisenoxyd	=	0,0101 pC.
75,40 „	„	„	0,0100 „	„	=	0,0132 „
87,00 „	„	„	0,0125 „	„	=	0,0143 „

also ungefähr den fünften Theil der obigen Menge, und wenn man bedenkt, dafs dergleichen Operationen nach Zeit und anderen Umständen mehr oder weniger einwirken, eine annähernd constante Gröfse, so dafs man wohl gezwungen ist, dieses Eisen einer anderen Verbindung, als das ungelöste, zuzuschreiben. Um das rückständige Eisen zu gewinnen, wurde die weifse Masse, welche vom Blute übrig blieb, eine Chlorverbindung von eigenthümlichem Verhalten, eingeäschert. Es resultirte von obigen 87,00 Grm. Blut 0,144 Rückstand, und darin nach dem Schmelzen

mit kohlensaurem Natron 0,0358 Eisenoxyd; also im Ganzen 0,0385 + 0,0125 = 0,051, das ist 0,059 pC., wobei noch zu bemerken, dafs die in der Asche zurückbleibende Kieselerde wieder Eisenoxyd enthielt. Die aus der Asche und durch Chlor gefundene Menge des Eisens stimmt also genügend überein.

2,108 Grm. Asche gaben nach der Behandlung mit Salpetersäure und Abdampfen zur Trockene einen Rückstand, der beim Glühen 0,060 Grm. verlor, also 2,84 pC. Kohle. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natron und Schwefelzusatz aufgeschlossen. Die Kieselerde, auf gewöhnliche Weise abgeschieden, betrug 0,020 Grm. = 0,94 pC.

Aus der ursprünglichen Lösung wurden durch Ammoniak die übrigen phosphorsauren Salze der Erden und des Eisenoxyds gefällt und das Filtrat zur Bestimmung der Alkalien, der Schwefelsäure und des Chlors verwandt.

Es betrug die Gesammtmenge des gefundenen Eisenoxyds + Phosphorsäure 0,181;

des kohlensauren Kalks 0,077 = 0,0431 Kalk;

der phosphorsauren Magnesia 0,054 = 0,0198 Magnesia und 0,0342 Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure aus 0,606 2 MgO, PO_5 = 0,3839.

Ferner gaben von 455 C.C. Flüssigkeit :

130 C.C. 0,007 Chlorsilber, das ist für's Ganze 0,0245 = 0,0059 Chlor;

160 C.C. 0,031 schwefelsauren Baryt, also für's Ganze 0,0895 = 0,0307 Schwefelsäure;

160 C.C. gaben 0,487 phosphorsauren Baryt, dessen Barytgehalt mittelst Fällung durch Schwefelsäure gefunden ward zu 0,3587 aus 0,5465 schwefelsauren Baryt. Bei dem Auflösen des phosphorsauren Baryts wurde jedoch ein geringes Aufbrausen bemerkt. In 455 C.C. sind hiernach enthalten 0,3675 Phosphorsäure.

160 C.C. gaben 0,737 schwefelsaure Alkalien, welche enthielten 0,3886 Schwefelsäure aus 1,131 schwefelsauren Baryt, also Alkalien 0,7370 — 0,3886 = 0,3484.

Durch diese indirecte Analyse berechnet sich demnach das Verhältnifs von Kali zu Natron als 0,1355 : 0,2149 oder 1 : 1,6. Diefs beträgt auf die ganze Menge der Asche 0,3771 Kali und 0,6112 Natron.

Zusammenstellung für 100 Theile :		oder nach Abzug und Zugrundelegung des oben gefundenen Eisengehalts :	
Kali	17,89	Kali	18,20
Natron	28,99	Natron	29,24
Chlor	0,28	Chlornatrium	0,47
Schwefelsäure	1,45	Schwefelsäure	1,48
Phosphorsäure	37,26	Phosphorsäure	41,27
Eisenoxyd + Phosphorsäure	8,58	Kieselerde	0,96
Kieselerde	0,94	Magnesia	0,95
Magnesia	0,93	Kalk	2,08
Kalk	2,04	Eisenoxyd	5,35
Kohle	2,84		100,00
	101,20		

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen (nach Abzug für Kieselerde und Schwefelsäure) zu dem der Phosphorsäure ist von 1 : 1,88 *) Für dreibasisch-phosphorsaure Salze sind die Verhältnifszahlen 1 : 1,66. Wenn nun auch nach der angegebenen Fehlerquelle der Gehalt der Phosphorsäure etwas zu hoch ausgefallen ist und der Silberniederschlag eine gelbe Farbe hatte, so ist die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Methoden doch zu grofs, um nicht eine Einmischung

*) Diefs Verhältnifs träfe genau zusammen mit einem Salze 8 RO, 3 PO_5; Berzelius nimmt bekanntlich in den Knochen 8 CaO, 3 PO_5 an.

von zweibasischen Salzen annehmbar zu machen. Diefs findet in der beobachteten Veränderung der Asche beim Glühen genügende Erklärung. Die Aschen waren in einer Muffel gebrannt und eine sehr hohe Temperatur nicht immer vermieden.

Der geringe Gehalt an Chlor veranlafste zuerst, die Veränderung der Asche beim starken Glühen näher in's Auge zu fassen. Daher wurde eine Quantität Blut bei gelinder Hitze nur verkohlt und davon ein Theil mit Wasser ausgezogen. Salpetersaures Silberoxyd brachte darin einen starken, vollkommen weifsen Niederschlag hervor, der sich zum Theil in Salpetersäure löste, aber auch einen beträchtlichen Rückstand von Chlorsilber hinterliefs. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich beim Neutralisiren mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber. Das verkohlte Blut wurde vollkommen eingeäschert und einer starken Hitze ausgesetzt.

Die Asche gab jetzt wieder den gelben Silberniederschlag und enthielt unverkennbar weniger Chlor. Demnach scheint die Phosphorsäure auf Kosten des Chlornatriums sich mit mehr Basis zu verbinden. Ein Theil des Kochsalzes ist dabei aber sicher verflüchtigt.

Die mitgetheilte Zusammensetzung der Asche ist übrigens fast genau die einer Pflanzenasche mit dreibasisch-phosphorsauren Salzen. Die phosphorsauren Salze in dem Blut correspondiren hingegen mit denen der Cerealien.

Zur directen Bestimmung des Chlors wurden 15,10 Grm. trockenes Blut (vom Huhn) nach der Verkohlung mit verdünnter Salpetersäure behandelt und aus dem Filtrat 0,633 Grm. Chlorsilber erhalten = 0,1565 Grm. Chlor oder 17,25 pC. der Asche, entsprechend 28,42 pC. Chlornatrium.

4,266 Grm. Blut (vom Hahn) gaben auf dieselbe Weise 0,1876 Grm. Chlorsilber = 0,0462 Chlor oder 17,97 pC. der Asche, entsprechend 29,61 pC. Kochsalz.

Die Kieselerde ist in dem Blute an ein Alkali gebunden, man erhält sie in dem Wasserauszuge der Asche. In demselben wurde das Verhältnifs von Kali zu Natron noch einmal direct bestimmt. 0,808 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium gaben 1,012 Kaliumplatinchlorid = 0,309 Grm. Chlorkalium, folglich Kali zu Natron wie 1 : 1,3. Eine dritte Bestimmung ergab das Verhältnifs 1 : 1,8.

Schliefslich erlaube ich mir einige Mittheilungen über die Gesammtmenge der Kieselerde in den Circulationsorganen des Huhnes und in den Federn desselben.

Nimmt man $^1/_3$ — $^1/_2$ der ganzen Blutmenge nach dem Schlachten in den Adern rückständig, so beträgt dieselbe nach den angestellten Wägungen circa 50 Grm. Darin sind enthalten als Mittel aus den obigen Zahlen 0,0123 pC. Kieselerde; also im ganzen Blute des Huhnes 0,0061 Grm.

Als Durchschnitt aus 11 Versuchen trägt dasselbe 80 Grm. Federn, wovon $^1/_4$ lange und $^3/_4$ kurze.

Nun gaben 8,84 Grm. lufttrockene Flügel- und Schwanzfedern 0,0730 Asche, worin 0,0140 Kieselerde, das ist 17,1 pC. der Asche und 0,14 pC. der Federn.

Ferner lieferten 5,90 Grm. lufttrockene Federn von der Brust und dem Bauche (weniger Kiel enthaltend) 0,060 Grm. Asche mit einem Kieselerdegehalt von 0,019 Grm. oder 29,0 pC. der Asche und 0,29 pC. der Federn.

Nach diesen Angaben berechnet sich der Kieselerdegesalt in den Federn eines Huhnes zu 0,200 Grm.

Dafs man die Kieselerde auch in dem Blute der Säugethiere auffinden wird, unterliegt wohl keinem Zweifel; in dem Harn derselben ist sie bekanntlich schon lange nachgewiesen.

Neue Braunsteinsorte.

In der Nähe von Battenberg im Grofsherzogthum Hessen wird von Hrn. Rosenberg u. Comp. ein Braunstein gewonnen, der sich durch seine vollkommene Krystallisation auszeichnet. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig wurde derselbe von den Herren A. Schwarzenberg und Engelhardt einer Untersuchung nach dem Verfahren von Will und Fresenius unterworfen.

I. 1,8885 Grm. Braunstein gaben 1,8400 Grm. Kohlensäure = 1,8213 Grm. Manganhyperoxyd oder 96,44 pC.

II. 2,0475 Grm. Braunstein gaben 1,970 Grm. Kohlensäure = 1,950 Grm. Manganhyperoxyd oder 95,24 pC.

III. 2,9485 Grm. Braunstein gaben 2,888 Grm. Kohlensäure, entsprechend 97,24 pC. Manganhyperoxyd.

IV. 2,667 Grm. Braunstein gaben 2,611 Grm. Kohlensäure, entsprechend 96,89 pC. Manganhyperoxyd.

Dieser Braunstein enthält daher im Mittel 96,45 pC. Manganhyperoxyd und gehört somit zu den vorzüglichsten Sorten.

Darstellung des Mellonkaliums.

Um dem Streite über die Constitution der Mellonverbindungen den Schein der Rechthaberei zu nehmen, will ich eine früher schon angegebene Methode der Darstellung des Mellonkaliums genauer beschreiben, deren Ausführung einen jeden Chemiker in den Stand setzen wird, sich ein richtiges Urtheil zu bilden.

Man bringt in einer kleinen tubulirten Retorte von schwer schmelzbarem Glase reines, aus Wasser krystallisirtes, vollkommen trocknes Schwefelcyankalium zum Schmelzen und trägt mit

Verstärkung des Feuers nach und nach kleine Portionen rohes Mellon (den frisch geglühten Rückstand der Calcination des sogenannten Schwefelcyans) ein. Bei dem Eintragen einer jeden frischen Portion beobachtet man eine starke Gasentwickelung; es verflüchtigt sich Schwefel, man bemerkt ammoniakalische Producte und Schwefelkohlenstoff, und die Masse wird dickflüssig. Bei weiterem Schmelzen verliert sich diese Beschaffenheit, und wenn etwa der vierte bis dritte Theil von dem Gewichte des Schwefelcyankaliums an rohem Mellon eingetragen ist und die Masse in schwach glühendem, ruhigem Flufs sich befindet, so mufs man sie darin so lange erhalten, als sich noch entzündbares, beim Brennen nach schwefliger Säure riechendes Gas entwickelt und bis die Entwickelung von Cyangas beginnt. Bei diesem Zeitpunkte ist die erste Operation beendigt. Als sichere Probe der wohlgelungenen Operation bilden sich während des Erkaltens der geschmolzenen Masse eine Menge Krystallgruppen, die aus feinen, sternförmig vereinigten Nadeln bestehen, und diefs bei einer Temperatur, welche weit über dem Schmelzpunkte des Schwefelcyankaliums liegt. Wenn sich während des Erkaltens diese Krystalle nicht zeigen, so ist die Temperatur nicht hoch genug gewesen, oder die Menge des eingetragenen rohen Mellons war zu gering.

Nach dem Erkalten übergiefst man die Masse mit siedendem Wasser, filtrirt und läfst erkalten, wobei die Auflösung nach und nach zu einem Brei von blendendweifsem, wasserhaltigem Mellonkalium in feinen, verfilzten Nadeln erstarrt. Nach der Entfernung des Schwefelcyankaliums durch Auswaschen mit Alkohol und einer neuen Krystallisation aus Wasser, ist es völlig rein.

Nach allen bis jetzt angestellten Untersuchungen enthält das glühend geschmolzene Schwefelcyankalium und das rohe Mellon weder Wasser noch die Bestandtheile des Wassers. Soweit unsere Einsicht reicht, können demnach diese Elemente keine

Bestandtheile des Mellonkaliums ausmachen, welches sich auch aus dem krystallisirten wasserhaltigen, vollkommen wasserfrei erhalten läfst und im glühenden Flufs nach dem Erkalten genau zu denselben sternförmig vereinigten Nadeln erstarrt, die ich im Obigen erwähnt habe.

Man kann sich leicht in einer etwas weiten Proberöhre, die man während des Schmelzens mit einem um einen Glasstab gewickelten Pfropfen von Papier verschlossen hält, in einer Stunde so viel Mellonkalium verschaffen, als zu einigen Analysen nöthig ist. *J. L.*

Ueber den Thorerdegehalt des Pyrochlors.

Der Thorerdegehalt, den ich in dem Pyrochlor von Miask in Sibirien gefunden habe, wird von Hrn. Hermann geläugnet, meine Angabe also für einen Irrthum erklärt *). Hr. Dr. Städeler war so gefällig, die Analyse dieses Minerals, das ich G. Rose verdankte, noch einmal zu wiederholen und besonders das, was ich für Thorerde gehalten hatte, darzustellen und genau zu untersuchen. Es zeigte sich, dafs diese Substanz in der That alle Eigenschaften hat, die von der Thorerde bekannt sind. Um aber keinen Zweifel übrig zu lassen, schickte ich sie an Berzelius, mit der Bitte, mir sein Urtheil darüber mitzutheilen. Er antwortete: »Hierbei die Thorerde zurück. Ich kann nichts Anderes finden, als dafs es Thorerde ist.« *W.*

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XXXI p. 94.

Ausgegeben den 6. Februar 1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXI. Bandes drittes Heft.

Beitrag zur Kenntnifs des Isländischen Tuffgebirges;

von Prof. Dr. *Bunsen*.

Das älteste Gebilde, durch welches die sämmtlichen plutonischen Gesteine der verschiedenen Eruptionsperioden in Island emporgedrungen sind, bietet durch die mannigfaltigen Beziehungen, in denen es zu den dortigen vulkanischen Erscheinungen steht, ein ganz besonderes Interesse dar. An Ausdehnung und Mächtigkeit fast von keiner der übrigen Isländischen Gebirgsmassen übertroffen, tritt es vornehmlich in Gestalt weit ausgedehnter Ablagerungen auf, welche bald für sich, bald in Wechsellagerung mit älterem Trapp und andern vulkanischen Gebilden, den gröfsten Theil der flach ansteigenden Hochebene der Insel zusammensetzen, und in langgedehnten Gebirgszügen, noch mehr aber in inselartigen Erhebungen mit schroff abfallenden Wänden, sich über einen Flächenraum von weit mehr als tausend geographischen Quadratmeilen verbreiten.

Die lockere Masse dieser Tuffgebirge, in denen das Spiel der vulkanischen Kräfte sich leicht und ohne gröfsern Widerstand entfalten konnte, hat dort die mannigfachsten Hebungen und Aufrichtungen unter der Einwirkung der in feuerigem Flufs

emporgeprefsten trachytischen und basaltartigen Gesteine ertitten, und an den unzähligen Profilen, welche die meistens von aller Vegetation entblöfsten steil abfallenden Bergwände dem Beobachter so häufig in Island darbieten, erkennt man auf das Deutlichste in den Gängen die Canäle, von denen aus das einst flüssige Gestein sich in mächtigen, oft völlig horizontalen Schichten zwischen die Tufflagen verbreitete.

Die chemischen Erscheinungen, welche die Katastrophe dieser Erhebungen begleiteten, sind eben so grofsartig, als in ihren Einzelnheiten verwickelt. Sie sind an den Gesteinen durch eine Reihe von eigenthümlichen Metamorphosen ausgeprägt, über die man indessen kaum wird hoffen dürfen, einen sichern Aufschlufs gewinnen zu können, bevor nicht die chemische Constitution der Tuffgesteine, in welchen diese Vorgänge Statt hatten, als feststehend betrachtet werden kann. Ohne daher für jetzt schon das Feld dieser Erscheinungen weiter zu berühren, werde ich mich in der nachstehenden Arbeit hauptsächlich nur auf die Untersuchung des Gesteins beschränken, welches die Grundmasse dieser ältesten Isländischen Gebirge, so wie die aus der mechanischen Zerstörung derselben hervorgegangenen Ablagerungen zusammensetzt.

Die chemischen und mechanischen Umwandelungen, welchen die vulkanischen Tuffe im Allgemeinen unterworfen zu seyn pflegen, noch mehr aber ihr Gehalt an den verschiedenartigsten Einschlüssen, setzen ihrer petrographischen und chemischen Untersuchung besondere Schwierigkeiten entgegen. Dr. Merklein und Sartorius v. Waltershausen haben es in der schönen Arbeit des letztern über die submarinen vulkanischen Ausbrüche des Val di Noto zuerst versucht, die Grundmasse der ältesten am Aetna vorkommenden Gebilde dieser Art chemisch, und geologisch zu characterisiren. Ihre Arbeit hat zu dem interessanten Resultate geführt, dafs das Grundgestein dieser Gemenge als eine neue, von ihnen Palagonit genannte Mineralsubstanz betrachtet

werden mufs, die indessen am Aetna nicht in hinlänglicher Reinheit vorzukommen scheint, um ihre chemische Constitution ermitteln zu können.

In Island tritt dieses Fossil, dessen Identität mit dem Bindemittel der ätnäischen Tuffe v. Waltershausen während unseres Aufenthalts in Island sogleich erkannte, von einem Grade der Reinheit auf, welcher es mir gestattet hat, die chemische Formel desselben festzustellen.

Man hat Gelegenheit, die Aussonderung dieses reinen dichten Palagonits in den verschiedensten Punkten von Island zu beobachten. Er findet sich in reinen Stücken, von einer unreinern, mit vulkanischen Einschlüssen erfüllten Masse umgeben im Süden und Westen der Insel, an den Höhenzügen von Krísuvíg, in den Umgebungen von Esja Skardsheiddi und Baula, in den Parallelzügen des Hekla durch die unabsehbare Gletscherwüste der Insel hindurch bis in den hohen Norden derselben. Das merkwürdigste Vorkommen indessen bietet ein kleiner Thaleinschnitt dar, welcher sich auf der Hälfte des Wegs von Reykjavík nach Thíngvellir findet und der unter dem Namen Seljadalr bekannt ist. Dieses Thal scheint den in Island so häufigen Spalten beigezählt werden zu müssen, die der vulkanischen Hebungslinie, welche die Insel in nordöstlicher Richtung durchzieht, conform laufen. Das Grundgestein der Tuffe tritt hier für sich in mehr als fünfzig Fufs hohen Felswänden auf, so dafs man dasselbe gewifs nicht unpassend als eine besondere Gebirgsart unter dem Namen Palagonitfels unterscheiden könnte. Diefs Gebilde ist an einzelnen Stellen von älterer Lava überdeckt, und erscheint nicht deutlich geschichtet, von unregelmäfsigen Absonderungen durchklüftet und an einzelnen Stellen von vulkanischen Einschlüssen erfüllt, die hie und da so sehr an Zahl zunehmen, dafs das ursprüngliche Gestein nur noch als Verkittungsmittel auftritt. In der dichten unzersetzten Masse beobachtet man an dieser Stelle weder Gänge noch Drusen von Quarz, Chalcedon, Kalkspath oder

andern Fossilien, welche an andern Orten nicht selten darin vorkommen. Nur hie und da enthält das Gestein sehr schön ausgebildete Olivinkrystalle. An der Oberfläche sieht man die ursprünglich schwarz- oder gelbbraune Gebirgsmasse einer Zersetzung unterworfen, die sich durch einen lavendelblauen Ueberzug erkennen giebt. In seinen mineralogischen Eigenschaften gleicht der Palagonit gewissen Varietäten des braunen feinmuscheligen Pechsteins auf das Täuschendste. Er ist völlig amorph, von unebenem, im kleinen muscheligem Bruch; leicht zersprengbar, fast von der Härte des Apatits; in den feinsten Splittern durchscheinend; sein Glanz ist firnifsartig, in das Wachsartige übergehend; bei auffallendem Lichte zeigt er sich kaffeebraun, bei durchfallendem honiggelb; das ochergelbe Pulver desselben färbt sich, in einer Glasröhre erhitzt, unter Aufgabe von Wasser zimmetbraun und später schwarzbraun; vor dem Löthrohr schmilzt das Fossil leicht zu einer glänzenden magnetischen Perle und zeigt Eisen- und schwache Manganreaction; sein specifisches Gewicht ist bei + 0,°7 C. 2,4296; in verdünnter Salzsäure löst er sich leicht unter Zurücklassung von wenig Kieselerde.

Die nachstehende Analyse wurde mit einem sehr reinen Stück des Seljadalrer Fossils angestellt:

1) 1,1188 Grm. der bei ungefähr 30° C. über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Glühen 0,1919 Grm. Wasser.

2) 2,2498 Grm. derselben Substanz gaben, nach dem Auflösen in Salzsäure, 0,9148 Grm. Kieselerde. 0,865 Grm. davon hinterliefsen bei Behandlung mit erwärmter Kalilösung 0,0874 Grm. Rückstand, welcher aus einzelnen Infusorienpanzern und anderen fremden, in Säuren unlöslichen Beimengungen bestand.

3) Durch Fällung mit Ammoniak und Behandeln des erhaltenen Niederschlags mit Kalilösung in einem Platingefäfs wurden 0,2512 Grm. Thonerde und 0,3473 Grm. unreines Eisenoxyd erhalten, welches nach dem Wiederauflösen und durch Fällen

mit kohlensaurem Baryt 0,0194 Grm. Kieselerde, 0,3189 Grm. Eisenoxyd und 0,0232 Grm. phosphorsaure Magnesia gab.

4) Die ammoniakalische Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen durch Fällen mit oxalsaurem Ammoniak 0,2413 Grm. kohlensauren Kalk, wobei etwas oxalsaurer Kalk mit durch das Filter lief.

5) Aus der durch Glühen von Salmiak und oxalsaurem Ammoniak befreiten Flüssigkeit wurden durch Eindampfen mit Quecksilberoxyd 0,1246 Grm. Magnesia erhalten.

6) Nach Entfernung des gebildeten Quecksilberchlorids durch Abdampfen und Glühen der von Magnesia befreiten Flüssigkeit wurden auf Zusatz von Wasser 45,7755 Grm. Flüssigkeit erhalten. 15,4425 Grm. davon gaben 0,0269 Grm. Chlorplatinkalium; die übrigen 30,333 Grm. gaben, nach Zusatz von salpetersaurem Ammoniak, 0,073 Grm. kohlensauren Kalk. 0,005 Grm. phosphorsaure Magnesia und 0,2903 Grm. Chlorsilber nebst 0,0073 Grm. Silber mit der Filterasche.

Die Mengen von Mangan- und Eisenoxydul, welche die Verbindung enthielt, waren zu gering, um eine quantitative Bestimmung zu gestatten.

Diese Versuche entsprechen folgender Zusammensetzung:

		Sauerstoff	Sauerstoff der isomorphen Körper	
Kieselerde	37,417	19,4280	19,4280	4
Eisenoxyd	14,175	4,2480	9,4670	2
Thonerde	11,165	5,2190		
Kalkerde	8,766	2,4928	5,1146	1
Magnesia	6,036	2,3382		
Kali	0,685	0,1163		
Natron	0,652	0,1673		
Wasser	17,152	15,2490	15,2490	3
Unlösl. Rückstand	4,108.			
	100,156.			

Rechnet man unter der Voraussetzung, daſs der Sauerstoff der isomorphen Basen sich wie 4 : 2 : 1 : 3 verhält, von dem gesammten 49,2586 betragenden Sauerstoffgehalt $^1/_{10}$ auf die Kalkerde und die ihr isomorphen Basen, $^2/_{10}$ auf Thonerde und Eisenoxyd, $^3/_{10}$ auf das Wasser und $^4/_{10}$ auf die Kieselerde, und vertheilt man den so berechneten Sauerstoffgehalt auf die einzelnen isomorphen Basen, indem man denselben den gefundenen respectiven Sauerstoffmengen proportional setzt, so ergiebt sich die nachstehende, nicht bedeutender, als man bei einer amorphen Substanz erwarten kann, von dem Resultate des Versuchs abweichende Zusammensetzung :

Kieselerde	37,947
Eisenoxyd	14,751
Thonerde	11,619
Kalkerde	8,442
Magnesia	5,813
Kali	0,659
Natron	0,628
Wasser	16,621
Rückstand	4,108
	100,588.

Dieselbe führt zu der Formel :

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}^3\\ \dot{Ca}^3\\ \dot{Ka}^3\\ \dot{Na}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2 + 2\left\{\begin{matrix}\dddot{Fe}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + 9\,\dot{H}.$$

Der Palagonit reiht sich daher dem von Damour untersuchten Ottrelit, welchem die Formel :

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mn}^3\\ \dot{Fe}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2 + 2\dddot{Al}\dddot{Si} + 3\,\dot{H}$$

zukommt, am nächsten an, und würde daher im System neben diesen zu stellen seyn. Von der Zusammensetzungsformel einiger

von E. Th. Wolf untersuchter Skapolithe *) weicht er nur durch seinen Wassergehalt ab. Die generellen Formeln dieser drei Fossilien stehen daher einander sehr nahe, nämlich :

$$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\,\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si} \quad \text{Skapolith.}$$
$$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\,\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{\bar{H}} \quad \text{Ottrelit.}$$
$$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\,\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si} + 9\,\dot{\bar{H}} \quad \text{Pelagonit.}$$

Um die Richtigkeit der gefundenen Zusammensetzung aufser Zweifel zu setzen, habe ich es für nöthig gehalten, die Analyse des Fossils mit einer Substanz zu wiederholen, die sich unter, von den früher erwähnten, sehr abweichenden Verhältnissen findet. Es wurde dazu ein Palagonit gewählt, der in unbestimmt eckigen Brocken in dem Tuffe vorkommt, aus welchem die vom Hekla auslaufende Selsundkette und wahrscheinlich die Hauptmasse des Hekla selbst besteht. Wenigstens läfst sich dieser Tuff noch in einer Höhe von 504 Met. am Heklarücken südlich vom neuen Lavastrom oberhalb des Raudöldur-Kraters beobachten, and tritt weiter unten in der Nähe des bei der vorjährigen Eruption dieses Vulkans verlassenen Bauernhofs Naeferholt unter diesem Strom hervor. Das von dieser letzteren Stelle genommene, zur Analyse verwandte Palagonitstück bildete in dem dortigen lockeren Tuff einen dichten, unzersetzten Einschlufs, dessen Gewicht ungefähr 10 Grm. betragen mochte :

1) 0,4936 Grm. der pulverisirten lufttrockenen Substanz wogen nach dem Glühen 0,3863 Grm.; 0,7321 Grm. derselben Substanz verloren, bei 20° — 30° C. über Schwefelsäure getrocknet, 0,052 Grm. Wasser.

2) 1,5126 Grm. derselben lufttrockenen nicht über Schwefelsäure entwässerten Substanz gaben 0,6289 Grm. Kieselerde, welche sich in Aetzkalilösung beim Erwärmen mit Zurücklassung

---

*) Rammelsberg's Handwörterb. der Mineral. 3te Suppl. p. 135.

von 0,1467 Grm. fremder, in Säuren und Alkalien unlöslicher Beimengungen auflöste.

3) Das durch Fällen mit Ammoniak bei Salmiaküberschufs erhaltene, durch Kali von Thonerde getrennte, noch unreine Eisenoxyd wog 0,2470 Grm. Es lieferte, auf die gewöhnliche Weise behandelt, 0,006 Grm. Kieselerde, 0,0593 Grm. phosphorsaure Magnesia und 0,2200 Grm. Eisenoxyd. Das letztere hinterliefs bei dem abermaligen Auflösen 0,0077 Grm. Kieselerde und lieferte noch, durch Trennung mit kohlensaurem Baryt, 0,0393 Grm. phosphorsaure Magnesia.

4) Die vom Eisenoxyd in einem Platingefäfs durch reines Kali getrennte Thonerde wog 0,1350 Grm.

5) Aus der mit Ammoniak gefällten, sauer gemachten Lösung (3) fällte nach dem Abdampfen Ammoniak noch eine kleine Menge Thonerde, welche gemeinschaftlich mit dem Niederschlage (4) gewogen wurde.

6) Nachdem durch oxalsaures Ammoniak 0,2035 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten war, wurde die Flüssigkeit abgedampft und durch Erhitzen von Salmiak befreit.

7) Der Rückstand gab, mit Wasser übergossen durch Abdampfen mit Quecksilberoxyd 0,0258 Grm. Magnesia.

8) Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd, abgedampft und geglüht, lieferte noch 0,0023 Grm. Magnesia und einen 0,0522 Grm. wiegenden, aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Rückstand, aus dem 0,0780 Grm. Chlorplatinkalium erhalten wurden. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nach dem Abdampfen und Glühen aufser Chlornatrium und Platin keine Substanz weiter.

Die Zusammensetzung des Palagonits aus dem Heklatuff ist daher folgende :

		Sauerstoff	Sauerstoff der isomorphen Basen	
Kieselerde	32,911	17,090	17,090	4
Eisenoxyd	12,865	3,855	8,027	2
Thonerde	8,925	4,172		
Kalkerde	7,548	2,147	4,274	1
Magnesia	4,244	1,644		
Kali	0,995	0,255		
Natron	1,283	0,218		
Wasser	14,636	13,009	13,009	3
Hygroscopisches $\dot{H}$	7,102			
Fremdartiger Rückstand	9,573			
	100,082.			

Man sieht, dafs dieselbe vollkommen mit der früher gefundenen übereinstimmt und der oben abgeleiteten Formel entspricht, wie die nachstehende, aus dieser Formel nach dem früher erörterten Principe berechnete Zusammensetzung beweist:

	gefunden	berechnet
Kieselerde	39,459	38,905
Eisenoxyd	15,424	16,190
Thonerde	10,701	11,231
Kalkerde	9,049	8,920
Magnesia	5,088	5,015
Kali	1,193	1,176
Natron	1,538	1,516
Wasser	17,548	17,047
	100,000	100,000.

Da das Palagonitgebirge in Island wie am Aetna den Anfang der geologischen Epoche bezeichnet, welcher die basaltartigen Gebilde und die meisten noch thätigen europäischen Vulkane ihre Entstehung verdanken, so ist die Frage über den Ursprung und die Bildungsweise des Palagonits für die Theorie

der vulkanischen Erscheinungen überhaupt von grofser Bedeutung.

Es ist für Jeden, der an den sicheren Gang experimenteller Untersuchungen gewöhnt ist, wenig erfreulich, sich auf dem Felde geologischer Hypothesen zu bewegen. Wenn ich daher an dieser Stelle auf die Bildung des Palagonits zurückgehe, so geschieht diefs nicht, um die endlose Zahl geologischer Hypothesen durch eine neue zu vermehren, sondern nur in der Absicht, die Bedingungen festzustellen, unter denen die Bildung dieses merkwürdigen Fossils erfolgte, und dadurch die Richtung näher zu bezeichnen, welche man zur experimentellen Erörterung dieser Frage vorzugsweise zu befolgen haben wird.

Man kann es zunächst als eine unzweifelhafte Thatsache betrachten, dafs die chemische Bildung des Palagonits nicht wie man gewöhnlich anzunehmen pflegt, gleichzeitig mit dem Empordringen der feuerigflüssigen Gesteine erfolgte. Wenn auch die Entstehung eines wasserhaltigen Silicats in jenen Tiefen, wo die geschmolzenen plutonischen Gesteine mit Wasserschichten in Wechselwirkung treten mufsten, welche selbst in Folge des auf ihnen lastenden Druckes in glühendem Flufs sich befinden konnten, vom theoretischen Standpunkte aus nicht als eine Unmöglichkeit erscheint, so steht doch ein anderer Umstand einer solchen Annahme durchaus entgegen. Der Palagonit enthält nämlich in seiner dichten unzersetzten Masse Infusorienpetrefacten, aus denen sich schliefsen läfst, dafs derselbe in einer Flüssigkeit gebildet worden, deren Temperatur weit unter 100° C. liegen mufste. Eben so wenig wird man annehmen dürfen, dafs die *Grundmasse* der Isländischen Tuffe gebrannten vulkanischen Aschenauswürfen, die nach Art der Cämente sich zu einem wasserhaltigen Silicate umbildeten, ihre Entstehung verdankt, da die den Cämenten sehr fern stehende Zusammensetzung des Palagonits und der Umstand, dafs derselbe nach Entfernung des

Wassers durch Erhitzen bei den verschiedensten Temperaturen zur Wiederaufnahme desselben nicht fähig ist, eine solche Annahme zu einer völlig willkührlichen und daher werthlosen machen würde. Die Palagonittuffe unterscheiden sich vielmehr wesentlich von den Puzzuolanen und Trassen, denen diese Fähigkeit zukommt, und die daher als eine besondere Klasse dieser Gebilde von jenen wohl zu sondern sind.

Da die vulkanischen Gesteine, welche der Palagonit umhüllt und verkittet, nur selten das Ansehen von Geröllen oder Breccien darbieten, vielmehr weit häufiger den Character vulkanischer Bomben und schlackiger geschmolzener Massen an sich tragen, so kann man es ferner als ausgemacht betrachten, dafs ein Theil dieser vulkanischen Einschlüsse in feuerig flüssigem Zustande während der Abscheidung des Palagonits sich mit diesem absetzte.

Die Art des Vorkommens unversehrter, in ihren zartesten Theilen wohl erhaltener Conchylien, die sich besonders in einigen, durch ihre Hebungsverhältnisse beachtenswerthen Tuffablagerungen des Nordlandes finden, beweist zugleich, dafs der Absatz des Palagonits dort ein ruhiger, nicht durch gewaltsame Eruptionskatastrophen gestörter gewesen seyn mufs. Beachtenswerth ist es dabei, dafs die organischen Reste und der Palagonit in unmittelbarer Nähe dieser einst glühenden Einschlüsse oft nicht die mindeste Veränderung erlitten haben. Allein diese Thatsache kann nicht auffallend erscheinen, wenn man sich erinnert, dafs das Wasser und die davon durchtränkten Gesteine und Muscheln durch die feurig-flüssigen Gesteine, wie hoch auch immer die Temperatur dieser letzteren seyn mochte, nicht über den Wärmegrad erhitzt werden konnten, welcher dem Kochpunkte dieses Wassers je nach dem auf ihm lastenden Drucke entsprach.

Nach der Zahl und dem Umfange der Einschlüsse, welche das Palagonitgebirge enthält, zu urtheilen, treten die vulkanischen Erscheinungen, welche während seiner ersten Bildung erfolgten,

bedeutend gegen die grofsartigen Katastrophen zurück, durch welche die glühende Injectionsmasse der trachytischen und basaltischen Gesteine in Gängen und mächtigen Schichten durch das bereits seiner Bildung nach gröfstentheils abgeschlossene Gebirge emporgeprefst wurde, und sich zum Theil über dasselbe ergofs. Wir dürfen hoffen, sehr interessante Aufschlüsse über diesen Gegenstand zu erhalten, da Sartorius v. Waltershausen diesen Durchbrechungen und instantanen Hebungen eine besondere Aufmerksamkeit während unseres Aufenthalts in Island gewidmet hat.

Die Verhältnisse, unter denen der Palagonit in Island auftritt, besonders aber seine weite Verbreitung, machen es sehr wahrscheinlich, dafs die Natur das Material zu seiner Bildung aus den Bestandtheilen von ursprünglichen Fossilien hergenommen hat, die als allgemein verbreitete Gemengtheile älterer Gebirgsarten auftreten. Es ist in dieser Beziehung merkwürdig, dafs Kieselerde und Thonerde im Palagonit nahe dasselbe Atomenverhältnifs zu einander zeigen, wie es dem Feldspath zukommt. Die Vermuthung liegt daher nicht fern, dafs die Bestandtheile dieses wasserhaltigen Silicates ursprünglich einem Feldspath angehört haben möchten, der durch irgend eine Ursache in Auflösung versetzt, unter der Mitwirkung einer Kalkerde, Magnesia und eisenoxydhaltigen Flüssigkeit sich in Verbindung mit Wasser als Palagonit niederschlug. Allein solche Vermuthungen, so sehr sie auch als Fingerzeige für die experimentelle Lösung dieser Frage Beachtung verdienen, haben für die Wissenschaft nicht eher einen Werth, bis es gelungen seyn wird, die speciellen Bedingungen aufzudecken, welche solchen Vorgängen zum Grunde liegen. Mit gleicher, vielleicht noch gröfserer Wahrscheinlichkeit würde man die Vermuthung aufstellen können, dafs die Pyroxensubstanz, welche die Bestandtheile des Palagonits enthält, als eins der wesentlichsten Gesteine der Basaltperiode, eine besondere Rolle bei der Bildung desselben gespielt habe.

Bei weitem der kleinste Theil des in Island verbreiteten Palagonits findet sich als dichter Palagonitfels, d. h. in der Lagerstätte, welche seiner ursprünglichen Bildung entspricht. Ich habe ihn unter diesen Verhältnissen aufser in Seljadalr nur noch einmal sehr ausgezeichnet im Innern der Insel, ungefähr 1½ geographische Meilen östlich vom Krákr oder Lyklafell (Bergkuppe am nördlichsten Ende des Lángajökull) an einer Stelle beobachtet, die ich nur dadurch zu bezeichnen im Stande bin, dafs man dort auf der Reise von Kalmanstúnga nach Akureyri für die erste Nacht an einem Bache das Zelt in einer kleinen Niederung aufzuschlagen pflegt, welche den ersten kümmerlichen Weideplatz für die durch einen acht bis neun Meilen weiten Ritt ermüdeten Lastthiere gewährt. Dieser Bach hat sich, wie man diefs bei dem das öde Hochplateau der Insel durchströmenden Flüssen so häufig beobachtet, ein tiefes Rinnsal in die Trapp- und Tuffschichten gegraben, welche dadurch an einzelnen Stellen in schönen Profilen aufgeschlossen sind. Man beobachtet darin eine Schicht von dichtem Pelagonitfels in Wechsellagerung mit Trapp und Tuff — ein Umstand, der darauf hinweist, dafs die chemische Bildung dieses Fossils noch in der Epoche fortdauerte, während welcher seine mechanische Zerstörung und Umbildung zu dem gröfstentheils aus locker verkitteten Palagonitkörnern bestehenden Tuffe erfolgte.

Eine bei weitem gröfsere Verbreitung der Palagonitsubstanz dagegen stellt sich in den eigentlichen Tuffgebirgsmassen dar, die von dem verschiedensten Alter zu seyn scheinen, und die sich ihrer petrographischen Beschaffenheit nach zum Palagonitfels, wie der Flötzsandstein zum ursprünglichen Quarz verhalten.

Diese Tuffgebirge, welche von den Isländern Moberg genannt werden, bestehen ihrer Hauptmasse nach aus locker verbundenen Palagonitkörnern, die mit gröfsern eckigen oder gerundeten Brocken dieses Fossils, sowie mit den verschiedenartigsten vulkanischen, oft schlackigen Einschlüssen gemengt sind. Die

Physiognomie dieser in ihrer lockeren Gesteinsmasse einer Verwitterung und mechanischen Zerstörung im höchsten Grade preisgegebenen Gebirge ist, wo die Trappeinpressungen mehr zurücktreten, sehr eigenthümlich, und zeichnet sich im Kleinen wie im Grofsen durch bizarre, nicht selten an architectonische Verzierungen erinnernde Gestaltungen aus. Man erkennt sie leicht schon in weiter Ferne an ihren massigen, gerundet zackigen Contouren. Von dieser Lagerstätte aus ist der Pelagonit in die jüngsten Alluvialmassen der Insel übergegangen. Der von den Isländern mit dem Namen Mohetla bezeichnete Quartärsand, welcher dem Gletscher- und Alluvialdetritus aufliegt, besteht gröfstentheils daraus. Nicht minder tritt er als Hauptgemengtheil eines in den Thälern des nördlichen Islands weit verbreiteten lösartigen Gebildes auf, das, wie man an den westlichen Bergabhängen des Eyafjördhr beobachten kann, jünger ist als jener Mohetla. Endlich noch zeigt er sich dem Torfe und der obersten Erdschicht beigemengt.

Die schöne und unerwartete Entdeckung von Infusorienresten in den Auswurfsmassen der Vulkane, welche die Wissenschaft Ehrenberg's grofsen Arbeiten zu danken hat, dürfte durch eine sorgfältige, auf das Alter und die Lagerung Bezug nehmende mikroscopische Analyse der Isländischen Palagonitgebirge eine weitere Entwickelung finden, mit der das Räthselhafte im Vorkommen organischer Reste bei Gebilden, die man bisher gewöhnlich den Producten vulkanischer Feuereinwirkung beizuzählen gewohnt war, bald verschwinden dürfte.

So besteht der Hekla, wie vielleicht der gröfste Theil der Isländischen Vulkane, seiner Hauptmasse nach aus Palagonittuff, den man dort, so weit die Oberfläche dieses Vulkans weder von Lavaströmen, noch durch eine Decke ewigen Schnees verhüllt ist, eben sowohl beobachtet, wie am Gipfel des Krafla und Leyrnukr. Es kann daher kaum befremdend erscheinen, wenn die Aschenausbrüche solcher Vulkane neben dem augitischen

Sande, der nichts anderes als zu einem Staubregen zerspritzte Lava zu seyn scheint, auch noch Infusorienreste führenden Palagonitdetritus in unverändertem, gefrittetem, oder selbst geschmolzenem Zustande enthalten. Von besonderem Interesse würde es gewifs in dieser Beziehung seyn, die Infusorienreste mit Sorgfalt festzustellen, welche dem dichten unzersetzten Palagonit eigenthümlich sind, um sie von denen zu sondern, welche sich in den jüngern, aus der mechanischen Zerstörung dieses Fossils hervorgegangenen Ablagerungen hinzugesellen. Nur dann erst wird man, wie ich glaube, hoffen dürfen, über die Bildungsverhältnisse, vielleicht sogar über das relative Alter der verschiedenen Tuffgebilde Aufschlufs zu erhalten.

Endlich kann ich schon hier nicht unerwähnt lassen, dafs das Palagonitgebirge zu den merkwürdigen Quellerscheinungen Islands in der engsten Beziehung steht.

Die zahllosen Thermen, Geisir und Suffionen, welche durch den Wasserreichthum unabsehbarer Eisberge genährt, das Gepräge der grofsartigsten Naturphänomene an sich tragen, brechen fast ausschliefslich nur aus diesem Gebirgssystem hervor. Es ist diefs ein Umstand, der um so gröfsere Beachtung verdient, als die selbst den schwächsten Säuren nicht widerstehende Substanz des Palagonits den Schlüssel zur Erklärung der für Island so characteristischen Kieseltuffbildungen darbietet, welche, wie ich bei einer anderen Gelegenheit zeigen werde, verbunden mit einer hohen vulkanischen Bodenwärme, die grofsartige Entwickelung der in Island auftretenden Quellerscheinungen in allen ihren Gestaltungen und manigfachen Abstufungen als eine *nothwendige* Folge sehr einfacher noch fortwährend wirkender Kräfte erscheinen lassen.

Ueber die Beziehung der Bestandtheile der Nahrung zu dem Thierkörper;

von Dr. *Robert Thomson.*

Dafs der thierische Körper fähig ist, sich bei ausschliefslicher Fleischnahrung zu erhalten, zeigt die Geschichte der Indianer in den Prairien von Amerika. Es ist nachgewiesen (Catlin), dafs daselbst 250000 Indianer ausschliefslich von Büffelfleisch das ganze Jahr hindurch lebten. Das frische Fleich wird von ihnen in halbzolldicke Schnitte zertheilt, so dafs sie zugleich fettes und mageres Fleich in Schichten haben und an der Sonne getrocknet. Von dieser Nahrung, welche zerstofsen und zuweilen mit Knochenmark vermischt gegessen wird, ernähren sich diese wilden Stämme des Westens nicht nur, sondern es ist auch bekannt, dafs die Wärme ihres Körpers sich erhält, obgleich sie durchaus keine vegetabilische Nahrung geniefsen. Das Fibrin mufs daher im Stande seyn, für sich allein die animalische Wärme hervorzubringen.

Es ist bekannt, dafs Liebig die Funktionen der Nahrung in Ernährung und Unterhaltung der Respiration theilt. Ich wende anstatt des letzteren Ausdrucks die Bezeichnung „Wärme erzeugende“ an, um der Funktion der stickstofffreien Nahrungsmittel eine weitere Ausdehnung durch den Körper zu geben. Nach dieser Ansicht ist alle Nahrung bestimmt, sowohl den Verlust des Körpers zu ersetzen, als auch die animalische Wärme zu erzeugen. Diese Wärme mag durch die Vereinigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Nahrung mit Sauerstoff (wobei dieser durch die Lungen, den Magen und die Haut eintritt) entstehen, oder durch Condensation von Sauerstoff, indem er

Wasserstoff ersetzt und oxydirte Producte bildet. Vorstehenden Schlufs ziehen wir gleichfalls aus dem Versuch, indem ein Hund einige Wochen mit Kleber aus Weizenmehl ernährt wurde (Magendie); und man mufs ferner annehmen, dafs Fibrin oder Albumin ähnliche Stoffe, wenn sie allein gegeben werden, theilweise in Kohlensäure umgewandelt werden, die aus dem Körper durch den Athmungsprocefs entfernt wird. Aber es möchte aus der Betrachtung der Versuche, welche über die Ernährung der Thiere mit reinem Fibrin angestellt wurden, hervorgehen, dafs ein Hülfsmittel zur Erzeugung der thierischen Wärme entweder unentbehrlich, oder wenigstens äufserst nützlich ist, da die nur mit Fibrin ernährten Thiere an Gesundheit abnahmen (Magendie), und die Indianer haben bei dem trocknen Fleisch eine Beimischung von Fett und geniefsen aufserdem noch das Mark.

Dafs der Betrag an Wärme erzeugendem Futter, unterschieden von dem eigentlich nährenden, wie Liebig so klar auseinandersetzte, ohne Verhältnifs gröfser ist, als der Bedarf zum Ersatz des Verbrauchs an festen Körperbestandtheilen; ergiebt sich aus folgender Tafel, welche den Gehalt des Futters einer Kuh für einen Tag an elementaren Bestandtheilen darstellt:

	Nahrung. Pfd.	Faeces. Pfd.	Verbrauch.	Ernähr. B. Pfd.	Wärmeerz.
Kohlenstoff	11,90	5,10	6,80	0,828	5,972
Wasserstoff	1,61	0,62	0,99	0,109	0,881
Stickstoff	0,45	0,20	0,25	0,250	»
Sauerstoff	10,74	4,12	6,62	0,373	6,247
Asche	1,71	1,09	0,62	»	»
	26,41	11,13	15,28	1,560	13,100.

Das in diesem Versuch angewandte Futter war Gras. Die ernährenden Substanzen wurden durch Multiplication des verzehrten Stickstoffs mit 6,25 (6,25 × 0,25 = 1,56) hergeleitet

und hieraus nach der Zusammensetzung des Fibrins oder Albumins die einzelnen Elemente berechnet.

Ein wirkliches diätetisches System würde daher solche Tafeln für jeden Zustand der Thiere erfordern, so dafs ein Vergleich zwischen dem Bedürfnifs des Körpers und der Nahrung Statt finden könnte.

Wenn diese Art der Rechnung richtig ist, so würde das Verhältnifs zwischen den nährenden und den wärmeerzeugenden Bestandtheilen der Nahrung in obigem Beispiel nahezu wie 1 : $8^1/_3$ seyn. Bei Vergleichung dieser von jeder Hypothese unabhängigen Thatsache mit der Verschiedenheit der Nahrung des Menschen, wird man wahrscheinlich einige Aufklärung über die Unterschiede in der relativen Menge der Bestandtheile erhalten. Milch z. B., die Nahrung des jungen Säugethiers, enthält auf 1 Theil nährender 2 Theile wärmeerzeugender Bestandtheile, und so lange ein Thier zunimmt, ersetzt der nährende Bestandtheil des Futters nicht nur den Verbrauch an festem Stoff, sondern es bedarf mehr zur Vermehrung der Masse; und wie gezeigt wurde, wird die thierische Wärme durch den Verbrauch der fibrinösen Gewebe vermehrt, wefshalb das Caseïn bei der Nahrung des jungen Thiers viel zur Vermehrung der Wärme beitragen mufs und zwar weit mehr, als das verbrauchte Fibrin bei dem ausgewachsenen Thier, weil der Betrag desselben im Verhältnifs zu den wärmeerzeugenden Stoffen weit gröfser ist.

Wenn wir uns auf die Nahrung beziehen, welche im Allgemeinen von den Einwohnern Englands verbraucht wird, Weizen und Gerste, so finden wir im Mittel der Versuche, dafs der Gehalt an albuminösen Bestandtheilen derselben 11 pC. beträgt, während der Gehalt an Stärke und Zucker zwischen 70 bis 80 pC. wechselt. Man erhält hierdurch für das Verhältnifs der nährenden zu den wärmeerzeugenden Bestandtheilen = 1 : 7 und mehr.

Diese Nahrung ist, wie man annehmen mufs, zur Erhaltung eines Thiers geeignet, welches keinen bedeutenden Anstrengungen des Muskelsystems unterworfen ist, und es kann dieses Verhältnifs als die Grenze des Ueberschusses der wärmeerzeugenden Bestandtheile über die nährenden Bestandtheile des Futters betrachtet werden.

Wenn das Muskelsystem stärker angestrengt wird, so müfsten die stickstoffhaltigen Substanzen im Verhältnifs vermehrt werden und zwar kann dies bis zu dem Punkte geschehen, wo die stickstoffhaltigen Bestandtheile die Hälfte der wärmeerzeugenden betragen, indem dieses wahrscheinlich für die normale Ernährung die gröfste zulässige Menge der nährenden Substanzen ist.

Dieses Verhältnifs der Bestandtheile der Nahrung müfste daher sich ändern, je nachdem sich das Thier im Zustande der Ruhe oder der Arbeit befindet. Für Berechnungen dieser Art sind Tafeln, welche den Gehalt an albuminösen Bestandtheilen für die verschiedenen Futterarten angeben, unentbehrlich. Die Bestandtheile des zur Nahrung der Menschen benutzten Mehls sind hauptsächlich albuminöse, wärmeerzeugende, Wasser und Salze, so dafs nach Bestimmung des albuminösen Bestandtheils im getrockneten Mehl der Rest ohne merklichen Fehler als wärmeerzeugender Stoff angenommen werden kann. In der folgenden Tafel war das Wasser nicht aus dem Mehl entfernt worden:

	Albuminöse Bestandtheile pC.
Bohnenmehl	25,36
Leinsamenmehl . . .	23,62
Hafermehl (schottisches)	15,61
Semolina (Gries) . . .	12,81
Kanadamehl	11,62
Gerste	11,31
Mais	10,93
Amerikanisches Mehl .	10,87
Essexmehl	10,55
Mehl (East-Lothian) . .	9,74
Heu	9,71
Malz	8,71
Reis	8,37
Sago	3,33
Arrowroot	3,21
Tapioca	3,13
Kartoffeln	2,23
Stärke (Weizen) . . .	2,18
Schwedische Rüben . .	1,32.

Alle diese Zahlen sind aus dem Stickstoffgehalt berechnet, der in dem Laboratorium zu Glasgow bestimmt wurde.

Da dieselben sämmtlich 5 — 14 pC. Wasser enthalten, so mufs man zur Bestimmung des wahren Gehalts an Wärme erzeugenden Stoffen etwas in Abzug bringen. Es ist nachgewiesen, dafs im Allgemeinen Weizenmehl, Mais, Gerste und Bohnen 10—14 pC. Wasser, Hafermehl 6 pC. und Tapioca, Arrow-root und Sago 10 — 13 pC. enthalten.

Zieht man diesen Wassergehalt in Betracht, so erhält man für das Verhältnifs der nährenden zu den wärmeerzeugenden Stoffen folgende Zahlen :

für Milch	1 :	2
Bohnen	1 :	2½
Hafermehl	1 :	5
Semolina, Gerste	1 :	7
Engl. Weizenmehl	1 :	8
Kartoffeln	1 :	9
Reis	1 :	10
Rüben	1 :	11
Arrowroot, Tapioca und Sago	1 :	26
Stärke	1 :	40.

Aus dieser Tafel müssen wir folgern, dafs die Nahrung eines arbeitenden Thiers zwischen Milch und Weizenmehl stehen sollte, je nach der Gröfse der Anstrengung, und es ist zu wünschen, dafs durch genaue Versuche etwas mehr Licht darauf geworfen wird.

Es läfst sich hierdurch erklären, warum Bohnen, Hafer und Gerste so reichlich zur Fütterung der Pferde benutzt werden. Da Milch die wahre Nahrung des Kindes ist, so ist der Gebrauch von Arrow-root oder einer andern Stärkesorte den aus vorhergehender Tafel sich ergebenden Principien entgegen.

In der Tafel über den Gehalt der Nahrungsmittel an albuminösen Bestandtheilen, hätte man eine zweite Reihe hinzufügen können, in der z. B. 100 Theile Bohnen an nährender Wirkung gleich 1160 Theilen Stärke gewesen wären. Wenn aber die vorhergehenden Ansichten richtig sind, so ergiebt sich, dafs diese Bestimmung des Nahrungswerthes nicht auf wissenschaftlichen Grundsätzen beruht. In einer richtigen Diät mufs das Gleichgewicht zwischen den Forderungen des Körpers und der Zusammensetzung der Nahrung stets bestehen. Wie wichtig dieses ist, ergiebt sich aus folgender Tafel, aus der man evident ersieht, dafs nicht dasjenige Futter, was am meisten Stärkmehl oder Zucker enthält, den reichlichsten Ertrag an Butter giebt,

obgleich von diesen Substanzen die Butter stammt, sondern der beste Ertrag an Milch und Butter wird von den Futterarten geliefert, welche das Gleichgewicht in den Thieren am wirksamsten wieder herzustellen scheinen. Die erste Spalte der folgenden Tafel stellt den mittleren Ertrag an Milch von zwei Kühen in fünf Tagen dar, die zweite die Butter in derselben Zeit; die dritte enthält den Stickstoffgehalt des Futters beider Kühe für dieselbe Periode.

	Milch in fünf Tagen. Pfd.	Butter in fünf Tagen. Pfd.	Stickstoffgehalt des Futters. Pfd.
1) Gras	114	3,50	2,32
2) Gerste und Heu . . .	107	3,43	3,89
3) Malz und Heu	102	3,20	3,31
4) Gerste, Melasse und Heu	106	3,44	3,82
5) Gerste, Leinsamen u. Heu	108	3,48	4,14
6) Bohnen und Heu . . .	108	3,72	5,27.

Aus dieser Tafel mufs man entnehmen, dafs Gras den reichlichsten Ertrag giebt, weil in diesem Futter die nährenden und wärmeerzeugenden Bestandtheile in dem vortheilhaftesten Verhältnifs stehen.

Bei richtigem Verständnifs der im Vorhergehenden enthaltenen Principien wird man wenig Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer richtigen Diät für die besonderen Umstände, in denen ein Thier sich befindet, haben. Durch verschiedene Mischungen einer Mehlsorte, die weniger stickstoffhaltige Substanzen enthält, mit einer anderen daran reicheren, liefse sich das durch Witterungseinflüsse gestörte Gleichgewicht der Nahrung in irgend einem Lande wieder herstellen. Der englische Weizen z. B. ist geringer an Gehalt als der vom europäischen Continent und von Amerika, wie die Tafel zeigt. Er läfst sich indessen durch eine Zumischung von fremdem Mehl, oder von Hafer, Gerste oder Bohnen verbessern, und man kann hierdurch schmackhaftes Brod darstellen. Alle diese Körnerfrüchte verdanken ihre

nährenden Eigenschaften der Gegenwart von Fibrin, Caseïn, Kleber und Albumin. Dem Vorwalten des Klebers in dem Weizen verdankt derselbe seine Eigenschaft, die durch Gährung entwickelte Kohlensäure zurückzuhalten, wodurch es seine blasige, schwammartige Beschaffenheit erhält.

Beim Vermischen von $^1/_3$ Kanadaweizen mit $^2/_3$ Mais, erhält man ein sehr gutes Brod, und wenn man gleiche Theile Weizenmehl und Hafermehl, oder Gerste, oder Erbsenmehl anwendet, so ist das erhaltene Brod sehr schmackhaft. Bei diesen Gemischen findet der bemerkenswerthe Umstand Statt, dafs wenn selbst so beträchtliche Mengen von Hafermehl z. B. vorhanden sind, doch der an diesem Mehl für sich so characteristische Geruch durch den Einflufs des Weizenmehls verschwindet.

Eine Beimischung von Weizen- und Hafermehl würde in Deutschland das Brod, wo Roggenmehl so allgemein angewendet wird, das so dunkel gefärbt und von ungefälligem Aeufsern ist, bedeutend verbessern.

Aus der dritten Tafel ergiebt sich, dafs das Verhältnifs zwischen nährenden und wärmeerzeugenden Bestandtheilen der Kartoffeln und Rüben durchaus nicht so ist, dafs es das Gleichgewicht eines Thiers im Zustande der Ruhe erhalten kann. Es ist daher eine für den Oeconomen wichtige Frage, ob es ihm von Nutzen ist, die Kultur dieser Wurzelgewächse bis zu der jetzt in England üblichen Ausdehnung zu betreiben, namentlich wenn er in Betracht zieht, dafs $^4/_5$ ihres Gewichts aus Wasser besteht. Bei der Anwendung von Heu und Bohnen zur Fütterung liefse sich, nach den in einer früheren Abhandlung *) mitgetheilten Versuchen, ein reichlicher Ertrag an Milch und Butter, der kaum geringer wäre, als der bei Grasnahrung von den Kühen erhaltene, zu der Zeit gewinnen, in der frisches Futter nicht anwendbar ist, wodurch zugleich der von den Rüben stammende unangenehme Geschmack vermieden würde.

*) Diese Annal. Bd. LXI S. 228.

Die in dieser Abhandlung ausgesprochenen Ansichten zeigen hinlänglich die Ursache der nachtheiligen Einwirkung, welche die Fütterung mit Rüben, Kartoffeln, oder ähnlichen Stoffen auf die Thiere ausübt, und den Vorzug solcher Futterarten, in welchen der Gehalt an nährenden Bestandtheilen im Verhältnifs zu den wärmeerzeugenden gröfser, als in den oben erwähnten wässerigen Wurzeln ist.

Es ergiebt sich gleichfalls aus den früheren Betrachtungen, dafs die Thiere solche Nahrung erhalten sollten, welche keinen beträchtlichen Ueberschufs an Fett in ihrem Körper erzeugt. Fett und Muskeln sollten in dem lebenden Thiere in demselben Verhältnifs enthalten seyn, wie in den gesunden Futterarten. Das beste Fleisch wurde, wie wir gesehen haben, durch Gerste und Bohnen erzeugt. Aber in diesem Falle war das Fett nicht in jenem krankhaften Ueberschufs vorhanden, der in dem gekrönten Vieh so unpassend ist, und das, in physiologischer Hinsicht betrachtet, sich nicht in einem gesunden Zustande befindet.

Ueber das Vorkommen des oxalsauren Kalks in den einfachsten Zellenpflanzen und dem Secret der Schleimhäute;

von Dr. *Carl Schmidt*,
Privatdocent zu Dorpat.

Die Constitution der Zelle als einfachsten organischen Individuums ist für den Physiologen vom chemischen wie morphologischen Standpunkt vom höchsten Interesse; ersterer namentlich

giebt uns ja allein über die wesentlichen *materiellen* Grundbedingungen organischer Stoffbildung als Prämisse und Substrat weiterer morphologischen Entwickelung Aufschlufs. Durch Schlofsberger's *) und Mulder's **) Untersuchungen ist die Hauptsache für die *Hefenzelle* geschehen; es sey mir erlaubt, den Untersuchungen meiner Vorgänger in Betreff der *Hefenzelle* eine Thatsache nachzusenden, deren weitere Erörterung ich passender späteren Mittheilungen über die Gährungserscheinungen vorbehalte. Hier das zur Sache Gehörige nur als Beitrag zur physiologischen Charakteristik des Kalkoxalats.

1) Vorkommen des Kalkoxalats in der Hefenzelle.

Eine Quantität Hefenzellen wurde bei 27° — 29° C. mit etwas Bier sich selbst überlassen. Die Gährung zeigte sich abgelaufen, die Flüssigkeit erschien nach einigen Tagen stark sauer. Die unveränderten Hefenzellen bildeten eine 8 — 10‴ dicke Schichte am Boden, die klare alkoholische Flüssigkeit eine 2″ dicke Lage darüber. Durch's Auflegen einer Glasplatte wurde das Verdunsten zum Theil verhindert, doch so, dafs die äufsere Luft noch vollständig Zutritt hatte und ein allmäliger Austausch der Gase Statt finden konnte. Nach vierzehn Tagen war die Flüssigkeit intensiv sauer; einige Tropfen mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt, bildeten eine Menge Essigäther; ein anderer Theil nach dem Neutralisiren mit Kreide der Selbstverdunstung überlassen, Drusen von milchsaurem Kalk. Allmälig wurde die Oberfläche der Flüssigkeit dicker, schleimig und bildete nach drei Wochen eine der crusta phlogistica ähnliche, 1 — 2‴ dicke, durchs intermediäre Fluidum von den am Boden des Gefäfses befindlichen Hefenzellen gesonderte Schicht. Es

*) Diese Annal. Bd. LI S. 193 — 212.

**) Scheikundig Onderzoekingen 1844 und physiologische Chemie, Braunschweiger Uebersetzung S. 50.

war offenbar sogenannte Essigmutter; doch zeigte das Mikroscop *keine Spur morphologischer* Differenzirung. Die Schleimmasse besafs fast gleiches Lichtbrechungsvermögen mit dem Wasser; nur die äufsersten Umrisse jedes Schleimpartikelchens waren mit Mühe bei starker Blendung vom umgebenden Wasser zu unterscheiden. Jod färbte das Ganze gleichmäfsig hellgelb; auf dem Platinblech verkohlten dünn eingetrocknete Lamellen mit Beibehaltung der Form ohne Albuminatgeruch; es hinterblieb ein Gemenge von kohlensaurem, reinem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk (Spuren).

0,162 Grm. trocken mit Natronkalk geglüht, gaben 0,132 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 5,3 pC. Stickstoff.

Die Schleimschicht mehrte sich zusehends, sie erschien nach einigen Tagen schwach opalisirend, das Mikroscop zeigte Moleküle von fast unmefsbarer Kleinheit ($^1/_{3000}$''' — $^1/_{4000}$'''). Nach Verlauf ungefähr einer Woche untersuchte ich die Masse wieder; in der schleimig-körnigen Grundsubstanz erschienen zahlreiche stumpfe Quadratoctaëder von ausgezeichneter Schönheit zerstreut. Sie hatten bis $^1/_{100}$''' Durchmesser, das Axenverhältnifs betrug circa 1 : 2 (Hauptaxe a : b). Unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure und Alkalien, lösen sie sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure auf's eingetrocknete Object gebracht, verursachte starke Gasentwickelung, der Krystall zerfiel, verschwand momentan, während gleich darauf von allen Seiten Gypsnadeln zum Vorschein kamen. Einige, die es glückte, mit der Nadel zu isoliren und so auf dem Objectträger einzuäschern, hinterliefsen fast das Ganze als weifse, in Säuren, selbst Essigsäure, unter lebhafter Gasentwickelung lösliche Masse. Ueber ihre chemische Constitution konnte demnach kein Zweifel seyn, es war oxalsaurer Kalk.

Gleichzeitig fanden sich aber in der Schleimmasse zerstreute, gröfsere Krystalldrusen (bis $^1/_{10}$''' Durchmesser). Als

Grundform ihrer constituirenden Individuen erschien das monoklinische Prisma; Messungen waren nicht ausführbar, sie hingen sehr innig zusammen. Isolirt geglüht, schmolzen sie, gaben Wasser ab, das sich an einem darüber gehaltenen kalten Glasstab sichtlich condensirte; der milchweifse Niederschlag in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, gab mit Silbersalpeter einen weifsen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Schwefelsäure Gypsnadeln. Sie charakterisiren sich demnach als zweibasisches Kalkphosphat mit Wasser, wahrcheinlich das gewöhnliche $PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2\ CaO \\ HO \end{matrix} \right. + 4\ aq.$

Ein Stück der ganzen Schleimmasse endlich hinterliefs einen in Salpetersäure ohne Brausen löslichen, mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag gebenden Rückstand. Das dreibasische Phosphat war durch Einwirkung des zweibasischen auf das zerfallende Kalkoxalat beim Glühen gebildet.

Das Gemenge im Glase roch angenehm säuerlich, nicht im mindesten faulig, auf der Oberfläche der Schleimschicht verbreiteten sich einige Fadenalgen, sonst in Betreff des Stickstoffgehalts, des Verhaltens gegen Jod und Glühhitze keine Veränderung.

Es entsteht jetzt die Frage : *bildeten* sich Schleimmasse und Kalkoxalat erst? oder wurden sie, in *der Hefenzelle* bereits *präformirt* enthalten, durch die gebildete Essigsäure gelöst und während der Verdunstung durch Sauerstoffzutritt metamorphosirt, auf der Oberfläche abgeschieden?

Auf Kosten der *Zellmembran* konnte die Bildung *nicht* erfolgt seyn; die Hefenzellen zeigten sich vollständig wohlgebildet, hatten die Gröfse und ellipsoidische Form frischer Zellen. Während bei diesen aber die Zellmembran *dünn* ist, durch Jod also der ganze körnige Albuminatinhalt tief braun gefärbt, nur von einer dünnen concentrischen, hellen Ellipse umsäumt erscheint, war hier durch secundäre Ablagerungen das Lumen der Zelle

auf *die Hälfte seines frühern Raums reducirt*, rund, der Durchmesser $^1/_3$ bis höchstens $^1/_2$ des längeren Diameters der äufseren Ellipse. Die Grenze zwischen ursprünglicher Zellwand und secundärer Ablagerung war optisch nicht unterscheidbar; Jod färbte beide vollkommen gleichförmig hellgelb, den Zellinhalt intensiv braun *).

---

*) An *frischen* Hefenzellen sieht man *nie* einen sogenannten *Kern*, aus dem einfachen Grunde, weil er *nicht existirt*. Während der Gährung, namentlich aber nach deren Verlauf, sobald der Alkohol in Essig überzugehen beginnt, lagern sich von innen nach aufsen immer mehr secundäre Schichten ab, die *optisch und chemisch (elementaranalytisch)* mit der ursprünglichen dünnen Zellmembran *identisch*, *Cellulose* sind. Die Zelle wird dabei immer blasser, bis die Verdickungsschichten so bedeutend werden, dafs die Diffusion unmöglich wird, die Zelle abstirbt. Die Angaben über *„Kerne verschiedener Gröfse, die erst nach und im Verlauf der Gährung deutlich zum Vorschein kommen sollen,"* sind danach zu beurtheilen. Schon die alte Thénard'sche Angabe, wonach 20 Thl. frischer Bierhefe, mit 100 Thl. Zucker gährend, 13,7 Grm. unlöslichen Rückstand hinterliefsen, der, mit neuem Zuckerwasser eben so behandelt, 10 Theile einer *„weifsen* völlig *indifferenten Substanz von der Constitution der Holzfaser* hinterliefsen," beweist den Satz zur Evidenz. Frische Oberhefe enthält 12 pC. Stickstoff (Schlofsberger l. c. S. 201), der Albuminatinhalt 14 pC. (ib. S. 205). Die frische Hefenzelle besteht also aus :

85,7 Grm. Zellinhalt oder in 20 Grm. 17,1 Grm. Zellinhalt (Albuminat).
14,3 „ Zellmembran „ „ „ „ 2,9 „ Membran (Cellulose).

Es hinterblieben aber 10 Grm. Cellulose, folglich mufsten 7,1 Grm. hinzugekommen, als secundäre Verdickungsschichten abgelagert seyn.

Ich habe den Gegenstand von diesen Gesichtspunkten aus elementaranalytisch wie morphologisch weiter verfolgt; die secundären Kohlenhydratablagerungen bilden sich wahrscheinlich *nicht* auf Kosten des *Zuckers*, sondern seiner beiden, im Verlauf der Gährung constant auftretenden Zersetzungsproducte, der *direct* gebildeten *Milchsäure* und der *indirect* durch Vermittelung des Alkohols entstandenen *Essigsäure*. Daher erhält man unter Andern *nie* die ganze Quantität Alkohol aus dem Zucker, die die Rechnung erfordert; die Verminderung des Alkoholgehalts ist *direct proportional* der Ablagerung jener secundären Schichten, indem die sauren Kohlenhydrate in neutrale umgewandelt werden.

Dagegen zeigt sich die Menge des Zellinhalts (Albuminats) wesentlich *verringert*, Jod färbt diesen Inhalt schwächer, als den der frischen Hefenzelle, während die Färbung bei gleichbleibendem Gehalt an Albuminaten und auf die Hälfte reducirter Zellhöhle doppelt so stark seyn müfste. Das essigsaure Fluidum darüber enthält eine bedeutende Menge essigsauren Albuminats (Caseïns), das auf vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak in dicken Flocken gefällt wird. Letztere getrocknet, schmelzen beim Erhitzen mit dem charakteristischen Geruch verkohlender Albuminate, geben mit Kalium geglüht eine enorme Menge Cyaneisenkalium, mit Natronkalk sehr bedeutende Ammoniakquantitäten, kurz, sind vollständig als Albuminate charakterisirt. Die ursprünglich über den Hefenzellen schwimmende Flüssigkeit enthielt nur Spuren dieser Verbindung. Die Säure hatte der Zelle im Moment der Bildung schon eine gewisse Quantität Albuminat entzogen.

Diefs Albuminat war mit einer gewissen Quantität phosphorsauren Kalkes verbunden gewesen; dieser, nach und nach von der Essigsäure aufgenommen, krystallisirte nach längerem Stehen in Drusen des zweibasischen Salzes heraus.

In ähnlicher Form mufs offenbar der oxalsaure Kalk zugegen gewesen seyn; er krystallisirte, durch die gebildete Säure nur sehr allmälig aus der Albuminatverbindung abgeschieden, in relativ grofsen (bis $1/_{30}'''$ Durchmesser haltenden) Quadratoctaëdern heraus, während diese unter anderen Umständen gefällt, Moleküle von unmefsbarer Kleinheit bilden.

Ich könnte diese Sätze gleich durch Elementaranalysen, mikrometrische Bestimmungen und die nöthigen Zeichnungen erhärten, es würde hier aber zu weit führen und in zu lockerem Zusammenhange stehen, während der mit den Gährungserscheinungen ein sehr inniger, zur Beurtheilung der sogenannten Pilztheorien wesentlicher ist. In der betreffenden, demnächst erscheinenden Abhandlung daher ein Weiteres.

In Betreff seines Ursprungs werden wir specieller die Alternative zu erörtern haben :

1) Das Kalkoxalat bildet einen physiologisch wesentlichen Bestandtheil der Zelle; oder

2) es ist Product der Zersetzung eines ihrer Bestandtheile.

Im letztern Falle würde es als wahrscheinlich vorletztes Stadium des Zerfallens des stickstoffreichen Zellinhalts anzusehen seyn, es wäre als oxalsaures Ammoniak aufgetreten, das in letzter Instanz, als kohlensaures Ammoniak, die Entmischung aller Albuminate charakterisirt.

Die Flüssigkeit hätte in diesem Falle einen entsprechenden bedeutenden Ammoniakgehalt zeigen müssen; der Versuch erwies das Gegentheil :

10 Grm. frischer Bierhefe (sehr dünn) hinterliefsen auf dem Filtrum 0,285 Grm. trockener Hefenzellen; das Filtrat eingedampft, gab auf Chlorplatinzusatz 0,101 Grm. Chlorplatinkalium und Platinsalmiak; diese geglüht, mit Wasser ausgezogen, 0,015 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,0498 Grm. Chlorplatinkalium demnach 0,0512 Grm. Platinsalmiak = 0,0039 NH_3.

10 Grm. derselben nach drei Wochen langem Stehen (Sauerwerden und Schleimbildung) 0,156 Grm. Platinniederschlag, mithin 0,1062 Grm. Platinsalmiak = 0,0077 NH_3.

Die 0,285 Grm. Hefenzellen enthielten aber 0,244 Grm. Albuminatinhalt, dieser 0,034 Stickstoff, entsprechend 0,040 Grm. Ammoniak. Die erst gefundene Quantität NH_3 betrug bereits 10 pC.; es waren also während des Gährungs- und Säuerungsprocesses im Ganzen nur circa 10 pC. gebildet, d. h. 10 pC. des Albuminatinhalts vollständig in die Endstadien zersetzt.

Diese Quantität ist verhältnifsmäfsig sehr gering; der gröfste Theil des früheren Albuminatinhalts der Hefenzellen fand sich theils an Essigsäure und Milchsäure gebunden in der Flüssigkeit,

theils als Zellinhalt zahlloser, gegliederter farbloser Algen, die sich nach Beendigung des Gährungsprocesses und im Verlauf der Essigbildung reichlich zu entwickeln pflegen.

Das Kalkoxalat mufste also präformirt in der Hefenzelle enthalten gewesen seyn; folgende Versuche beweisen es zur Evidenz.

Eine Parthie frischer gewaschener Hefenzellen wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, filtrirt, die klare Flüssigkeit durch Abdampfen bei gelinder Wärme, wobei sie sich mit caseïnähnlichen Häuten salzsauren Albumins bedeckte, concentrirt. Mit Ammoniak neutralisirt, bildete sich ein dicker, flockiger Niederschlag, der sich auf Essigsäurezusatz gröfstentheils wieder löste. Nach 48 Stunden hatte sich ein weifslicher, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag gebildet; er erschien amorph, selbst bei starker Vergröfserung (700 Linear) war an den kleinen Molekülen mit Sicherheit keine krystallinische Textur oder gar einfache Krystallform wahrzunehmen. Concentrirte Schwefelsäure darauf gebracht, veranlafste lebhafte Gasentwickelung; der Rückstand bräunlich krystallinisch, erwies sich als Gemenge von Gypszwillingen, Drusen und einfachen Nadeln mit bräunlichen Albuminatflocken. Durch Barytsalze wurde die salzsaure Lösung *nicht* verändert, nach dem Glühen hinterblieb eine grofse Quantität weifser Asche, ein Gemenge von *Gyps*, reinem und kohlensaurem Kalk. Im Beginn des Glühens schmolz dabei die Masse, blähte sich unter dem Geruch verkohlender Albuminate auf, liefs sich übrigens bei der Unschmelzbarkeit und der bedeutenden Quantität feuerbeständigen Rückstandes leicht einäschern. Die salzsaure Lösung, der Selbstverdunstung überlassen, hinterliefs einen bräunlich membranösen Rückstand; das Mikroscop zeigte zahlreiche, in salmiakähnlichen Gruppen dendritisch aneinandergereihte Quadratoctaëder, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, ohne Gasentwickelung. Die Einwirkung hinzugebrachter concentrirter

Schwefelsäure beobachtend, sieht man diese in lamellös körnige, immer durchsichtiger werdende, endlich verschwindende Trümmerhaufen zerfallen, während eine Menge von den Kanten und Ecken des Octaëders sich erhebender Gasblasen diesen während des Zerfallens bedeckten und gleich nach dem Verschwinden zahlreiche Gypsdrusen und Zwillinge zum Vorschein kommen.

Diese Versuche entscheiden über die Natur jenes Niederschlags; das Endresultat erklärt die einzelnen Processe. Der Auszug der reinen Hefenzelle mit Chlorwasserstoff enthielt ein Chlorwasserstoffalbuminat, phosphorsauren, oxalsauren Kalk und Chlorcalcium. Beim Neutralisiren mit Ammoniak wurden die beiden Kalksalze mit einem Theil des Albuminats gefällt, durch den Essigsäurezusatz die gröfsere Hälfte des letzteren mit dem phosphorsauren Kalk zugleich wieder gelöst. Der Rückstand aus Kalkoxalat in Verbindung mit Albuminat bestehend, konnte bei der übereilten Präcipitation durch Ammoniak, keine Spur von Krystallbildung zeigen. Diese erfolgte erst beim Lösen des Gemenges in Chlorwasserstoff durch Selbstverdunstung (vergl. die nachstehende Notiz). Beim Einäschern mufste der Schwefel des Albuminats bei Kalküberschufs als Gyps in der Asche erscheinen, dessen Gegenwart vor dem Glühen nicht nachweisbar war.

Kalkoxalat und phosphorsaurer Kalk sind also beständige Begleiter der *Zelle*; sie müssen mit ihrer Entwickelung im nothwendigen Causalzusammenhange stehen, müssen Stadien oder Vermittler der Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenhydrate, ihres Ammoniaksalzes in Albuminate seyn. Wahrscheinlich ist dem Oxalat erstere, dem Phosphat letztere Bedeutung zu vindiciren.

2) *Form des Vorkommens und Assimilationsfähigkeit des Kalkoxalats durch die Drüsenzelle.*

In welcher Form findet sich der oxalsaure Kalk in der Pflanzenzelle, wie im einfachsten Drüsenelement? In welcher

Verbindung circulirt er mit der Blutmasse, ehe er einen Theil der Capillaren mit anderen Secretionsproducten, namentlich Albuminaten, gemeinschaftlich transsudirt?

Während der *kräftigsten Vegetation* der Pflanzenzellen findet er sich durchaus gelöst im Zellinhalt; erst gegen das Ende der Vegetationsperiode, bei zu grofsem Ueberschufs, sehen wir die bekannten Combinationen des Quadratoctaëders von 12°14′ (a : b = 6,6888 : 1) *) mit dem quadratischen Prisma, die Grundform von 46°28′, oder das stumpfere Quadratoctaëder von 119°34′ Flächenneigung an der Spitze auftreten.

Die gewöhnliche Theorie läfst ihn unmittelbar in einer Säure gelöst in die Zelle gelangen; diefs ist aber in den meisten Fällen reine Fiction; die freie Säure (Aepfelsäure, Citronensäure u. A.) ist in dem verdünnten Zustande, in dem sie sich in der Pflanze findet, unfähig, eine Spur reines Kalkoxalat zu lösen. *Freie Oxalsäure* findet sich aber in den seltensten Fällen, immer erscheint sie an Basen, namentlich Kalk, gebunden.

Folgende Thatsache scheint mir entscheidend : der oxalsaure Kalk *ist und kann nur* vollständig analog dem phosphorsauren als *Albuminatverbindung*, als *oxalsaurer Albuminkalk* in den Kreislauf gelangen oder im Zellinhalt gelöst functioniren.

Blutserum und Hühnereiweifs enthalten eine bedeutende Menge Kalksalz; versetzt man sie mit neutralen, oxalsauren Salzen, so bleibt das Fluidum vollkommen klar, es bildet sich keine Spur Niederschlag.

Ohne Kenntnifs dieser Thatsache erscheint die Annahme einer oxalsauren Diathese, oder gar einer Assimilationsfähigkeit des Kalksalzes durch's Darmrohr durchaus unbegründet. Dafs er, im Magensaft gelöst, endosmotisch aufgesogen werden *könne,*

---

*) Speciellere krystallonomische Erörterungen, siehe in meinen „Krystallonomischen Untersuchungen zur physiologischen Chemie. Mitau und Leipzig 1846" S. 63 — 75.

ist einleuchtend; in der Darmzotte gelangt er aber in einen *alkalischen* Chylus, mit dem *alkalischen* Inhalt des Milchbrustganges in den der Schlüsselbeinvene etc., um schliefslich durch die Nieren als fremdes Element wieder aus dem Körper geschafft zu werden. *Denkbar*, wenn gleich *höchst unwahrscheinlich*, wäre allenfalls ein Cursiren im gefällten, unlöslichen, doch höchst fein suspendirten Zustande, selbst ein Passiren der Capillaren ohne Agglutiniren der Molecüle und Verstopfung der letzteren; wie aber ein unlöslicher *fester* Körper bei der gröfsten Kleinheit die Membran des Malpighischen Wundernetzes durchdringen solle, diese Frage scheint sich bisher Niemand scharf gestellt zu haben, denn sie führt auf's Absurde.

Einige kürzlich über die *Assimilationsfähigkeit* des oxalsauren Kalks angestellte Selbstversuche hatten mich zu der Annahme geführt, die Bildung der Kalkoxalatconcretionen und Sedimente, ausschliefslich dem Stoffwechsel, einer oxalsauren Diathese zuzuschreiben. Die *Versuche* waren *richtig*, der *Schlufs* aber zu allgemein; er folgt nicht nothwendig aus jener Prämisse. Ich nahm früh Morgens nüchtern 1 Grm. frisch gefällten, oxalsauren Kalks ohne die mindeste Beschwerde zu mir, konnte aber in dem binnen 24 Stunden entleerten Harn keine Spur Oxalsäure nachweisen *); eben so wenig bei gesunder und kräftiger Körperconstitution nach dem Genufs oxalsäurereicher Vegetabilien. Es beweist diefs aber nur, dafs im Normalzustande der oxalsaure Kalk gleich den übrigen Excreten metamorphosirt, vollständig oxydirt, als Kohlensäure durch Lunge oder Niere ausgeschieden wird. Bei geschwächten Verdauungsorganen und fehlerhafter Assimilation dagegen kann letzterer Procefs sehr gut unterbleiben und das Oxalat unzersetzt den Kreislauf

*) Detaillirtere Erörterung des Versuchs und der Nachweismethode vergl. in der oben citirten Schrift („Krystallonomische Untersuchungen etc.") S. 70.

passiren. Einige Fälle über die Bildung von Maulbeersteinen bei Dyspeptikern nach übermäfsigem Sauerampfergenufs, die Prout*), namentlich aber schon früher Magendie**) anführt, machen letzteres sehr wahrscheinlich; ich hatte sie damals übersehen. In der grofsen Mehrzahl der Fälle ist aber ein solcher Ursprung nicht nachweisbar, und das Kalkoxalat evident Product krankhaft veränderter Metamorphose verbrauchter Organelemente.

3) *Kalkoxalatsecretion durch die Schleimhäute.*

Bingnatelli***) will die Gegenwart von Oxalsäure im Speichel und Magensaft nachgewiesen haben; weder Wright†) noch Prout††) fanden Gelegenheit, die Thatsache zu bestätigen. Mir ist bisher kein Fall der Art begegnet; gegen dio Möglichkeit läfst sich jedoch a priori nichts einwenden.

Desto häufiger begegnet man ihm in *Harnsedimenten* und nicht allein, wie Golding Bird†††) angiebt, in Rückenmarksleiden, sondern häufig auch Dyspepsien bei sitzender Lebens-

---

*) On stomach and urinary diseases 3. edition, London 1842. 8. an mehreren Stellen.

**) Bulletin des sciençes medicales, December 1826. Ein dyspeptischer Feinschmecker verzehrte täglich eine grofse Schüssel Sauerampfer zum Frühstück. Plötzlich empfindet er einen heftigen Schmerz in der Nierengegend, der längs des Harnleiters in die Blase hinabsteigt, es entsteht Drang zum Harnlassen, und ein spindelförmiger Kalkoxalatstein geht durch die Harnröhre ab. Das Sauerampferfrühstück wird eingestellt und der Stein bildete sich nicht wieder.

***) Journal de Physique T. XXXIII p. 215.

†) The Physiology and Pathology of the Saliva London. 1842 — 1844, beim sauren Speichel.

††) l. c.

†††) Lectures on the physical and pathological characters of urinary deposits delivered at Guy's Hospital. London 1843, 4te Vorlesung.

weise. Ich habe die charakteristischen Quadratoctaëder *) unter diesen Umständen vielfach bei sonst gesunden, kräftigen Constitutionen beobachtet; folgender Selbstversuch ist namentlich bezeichnend : Eine unbedeutende Erkältung veranlafste mich, einige Tage das Zimmer zu hüten. Mit literarischen Arbeiten beschäftigt, brachte ich die drei Tage fast ausschliefslich am Schreibtisch zu. Diät rein animalisch (Milch, Eier, Fleisch, ein Schoppen Rothwein); der Harn bildete ein starkes Sediment von Harnsäurekrystallen, Kalkoxalat und harnsauren Salzen; am dritten Tage bemerkte ich gelinden Kopfschmerz (cephalia gastrica) und unbedeutendes Sodbrennen. Ich hob den Stubenarrest auf, machte einen tüchtigen Spaziergang bei 10° unter Null und Dyspepsie und Harnsediment waren verschwunden und erschienen nicht wieder. Dergleichen Fälle kommen theils nicht zur ärztlichen Behandlung, theils mag die Aehnlichkeit einiger Tripelphosphatformen eine Verwechslung des Kalkoxalats mit jenen veranlafst haben. Golding Bird ist der Einzige, der in seiner bekannten Monographie auf ihr häufiges Vorkommen aufmerksam macht und Zeichnungen **) beifügt.

Bekanntlich wies Wollaston ***) die Gegenwart der Oxalsäure in Harnsteinen, Prout †) dieselbe zuerst im Harn nach. Der Gegenstand fand wenig Aufmerksamkeit, während Wollaston schon 1797 mit schlagenden Gründen die Gegenwart derselben im Harn wahrscheinlich gemacht ††), war nach

---

*) Vergl. meine „Krystallonomischen Untersuchungen etc." Fig. IX b, b′, b″.

**) Lectures etc., die Zeichnungen sind eingedruckt.

***) Philosophical transactions for the year 1797 p. 395 ff.

†) On stomach and urinary diseases (eigener Abschnitt).

††) l. c. p. 399 : „As the saccharine acid is known to be a natural product of a species of oxalis, it seems more probable, that it is con-

Prout, Golding Bird der Erste, der sich ernster damit beschäftigte.

Dafs die Secretion des Kalkoxalats in der Niere Statt finden mufs, ist klar, wir finden die Mehrzahl der Concremente (Maulbeersteine) im Nierenbecken. Ob er aber mit den übrigen Harnbestandtheilen *zugleich*, *durch denselben Apparat*, abgeschieden wird, ist eine andere Frage, die ich *keineswegs* als entschieden ansehe. Im Gegentheil halte ich's für wahrscheinlich, dafs nur die Secretion des Harnstoffs, der Harnsäure etc. durch die eigentlichen Drüsenelemente der Niere, die des Kalkoxalats hingegen von den Schleimhäuten des uropoetischen Systems, der Nierenkelche, des Nierenbeckens, Harnleiters und selbst der Harnblase vor sich gehe. Folgende Thatsachen sprechen für diese Ansicht.

Albuminurie, mindestens krankhaft gesteigerter Schleimgehalt des Harns, findet sich stets mit Kalkoxalat-Sedimenten oder Concrementen vergesellschaftet. Frischer Harn, oder eine Lösung von Harnsäure und Hippursäure in phosphorsaurem Natron (Liebig's*) künstlicher Harn), bei Blutwärme mit oxalsauren Salzen versetzt, giebt einen Niederschlag von Kalkoxalat, die Quantität letzterer mag noch so gering, ihre Verdünnung noch so bedeutend seyn; das *Kalksalz ist absolut unlöslich in diesem Medium.* Die das Malpighische Wundernetz durchschwitzende Flüssigkeit hat aber eine Portion Zellen *dosmotisch* zu passiren, ehe sie in Pyramide und Nierenbecken gelangt; *diefs ist für unlösliche*

---

tained in some other vegetables or their fruits taken as aliment, than produced by the digestive powers, or secreted by any diseased action of the kidneys. The nutriment would therefore become a subject of minute inquiry, rather than any supposed defect of assimilation or secretion."

Wie wir sahen, schreibt W. das Vorkommen der Säure in den Harnsteinen den genossen Vegetabilien zu; Prout proclamirte sie zuerst als Product des Stoffwechsels.

*) Ueber die Constitution des Harns. Diese Annal. Bd. L S. 161 ff.

Molekule bei der subtilsten Zertheilung ein Ding der Unmöglichkeit. Die *Möglichkeit*, dafs der Harn erst mit seinem Austritt aus den Nierenpapillen seine spätere Constitution erlange, ist nicht zu läugnen, sehr grofs aber ihre Unwahrscheinlichkeit. Desto wichtiger ist der Umstand, dafs *Oxalatsteine* vorzugsweise im *Nierenbecken* vorkommen und die *Interstition der Nierenkelche* ausfüllen, während die aus *Phosphaten*, *Harnsäure* und *deren Salzen* bestehenden fast ausschliefslich in der *Blase* selbst, selten in den *Harnleitern* erscheinen. Das Kalkoxalat mufs aber unmittelbar beim Aussickern des Harns aus den Papillen gebildet werden; der Nierenstein verursacht schon sehr früh durch mechanischen Reiz partielle Hämorrhagieen; die innersten, dem Kern zunächst liegenden Schichten des Maulbeersteins sind durch Lagen zersetzten Blutfarbstoffs untereinander getrennt. Es *fehlt* aber, wenn wir für Harnsäure und Harnstoff *denselben* Secretionsprocefs, wie für's Kalkoxalat, statuiren, *absolut jeder Grund* für eine so urplötzliche Incrustation. Beim raschen Durchströmen des Secrets durch Nierenkelch und Becken ist eine *wesentliche* Zersetzung des Harns, in Folge deren Kalkoxalat gefällt würde, *undenkbar;* sie erfolgt ja in der Blase, selbst bei längerem Verweilen, nur sehr langsam.

Gleichförmigkeit des Secretionsprocesses für's Kalkoxalat und die übrigen Harnbestandtheile ist also sehr unwahrscheinlich.

Wird dagegen eine *Verbindung von Albumin mit kohlensaurem*, analog der mit phosphorsaurem oder reinem Kalk, durch die *Drüsenzellen der Schleimhaut* secernirt, so gestaltet sich die Sache anders. Im Moment des Zusammentreffens beider Secrete wird die schwache Verbindung des Oxalatalbuminats durch's gegenströmende, aus der Papille hervorsickernde Secret der glomeruli (saures hippursaures, harnsaures, phosphorsaures Natron, Liebig) zersetzt; oxalsaurer Kalk scheidet sich ab und *incrustirt die Drüsenzelle*, bis sie impermeabel, mortificirt,

abgestofsen wird, sich mit den gleichfalls frei gewordenen Nachbarzellen vereinigt und so kleine höckrig spitze Concremente bildet, die durch den Reiz auf die Nierenpapillen Hämorrhagien veranlassend, durch's Blutgerinnsel zusammengeballt, schlüpfriger gemacht, in's Nierenbecken hinabschlüpfen. Hier verbinden sie sich entweder mit ähnlichen früher angelangten, oder nachfolgenden zum Nierenstein, oder werden durch den Harnleiter in die Blase geführt, die glatten sogenannten Hanfsamensteine constituirend. Bei weitem die meisten, vielleicht alle, Hämorrhagien der Papillen veranlassenden Concremente, werden mechanisch im Nierenbecken fixirt (Maulbeersteine), während die gerundetern bis in die Blase gelangen und hier, da sie keine Blutung bewirken, nur unbedeutend grüngelb erscheinen. In Nierensteinen, deren Oxalatschichten mit kohlensaurem Kalk alterniren, sieht man beim Lösen in Säuren mittelst Jodfärbung häufig derlei Zelleníncrustationen; die Membran der ursprünglichen Zelle bleibt unlöslich zurück *).

---

*) Die „quadratpyramidalischen Krystalle" in den *Malpighischen Gefäfsen* der Raupe von Sphinx Convolvuli, sind nach Meckel's Beschreibung und Abbildung (Müller's Archiv 1846 S. 44 Fig. 31) evident *oxalsaurer Kalk*. Sie befinden sich in der Höhle des Follikels *aufserhalb* der Drüsenzellen, mufsten also im flüssigen Zustande durch Diffusion aus den Zellen abgeschieden seyn und sich im Ausführungsgange erst concentrirt oder krystallisirt haben. Derselbe fand neben diesen Quadratoctaëdern in den Malpighischen Gefäfsen der Insecten amorphe Moleküle von *harnsauren Salzen*. Das *pathologische* Secret der Wirbelthiere scheint bei den Insecten (etwa nur im Larvenzustande?) constant *normal* ausgeschieden zu werden. Der Gegenstand verdient jedenfalls weitere Untersuchung.

Sehr interessant ist das Vorkommen der harnsauren Salze *innerhalb der Drüsenzelle als Zellinhalt* feiner Moleküle. Der Harn würde somit durch *Abstofsung und Platzen ganzer Reihen von Drüsenzellen secernirt*, in der Art, wie ich's für's Kalkoxalat auf der Schleimhaut der Harnwege der Säugethiere oben wahrscheinlich gemacht. Sollte bei den *Vögeln*, deren Nieren wir von Ablagerungen harnsaurer

Eins der wichtigsten Argumente endlich für die hier entwickelte Ansicht bildet das Vorkommen des Kalkoxalats auf den Secreten anderer Schleimhäute, der der *Gallenwege* und des physiologisch verwandtesten Systems, der *Geschlechtssphäre*.

Ueberläfst man frische Ochsengalle in einem Cylinder sich selbst, so bildet sich bekanntlich allmälig ein schleimig flockiger Bodensatz. Dieser besteht aus *amorphem Schleim*, *Epithelialcylindern der Gallenblase*, *Eiern und Embryonen* von *Distomen* und *Ascariden*, endlich sehr *schönen Quadratoctaëdern von oxalsaurem Kalk*. Der Dotter des Distomeneis steckt in einer braunen ellipsoidischen, sehr festen *Chitin*kapsel, unangreifbar durch Säuren und Alkalien, wie die structurlose, glashelle, das ausgebildete Thier umhüllende Membran; der spiralig eingerollte Ascaridenembryo in einer farblosen, glashellen, durchsichtigen Kapsel gleicher Constitution. Das Ellipsoid der erstern hat $^1/_{50}'''$ Längs-, $^1/_{40}'''$ Querdurchmesser; die Dimensionen der letzteren sind drei- bis viermal gröfser. Die *Krystalle* erreichen $^1/_{100}'''$ Durchmesser; die Polflächenneigung beträgt circa 120°; sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien (verdünnt). Mit *concentrirtem Kali* übergossen, werden sie nicht gelöst, aber sichtlich metamorphosirt. Die scharfen Kanten und spiegelnden Flächen verwandeln sich in lamellös geschichtete Afterkrystalle von rauher, mattweifser, blasiger Oberfläche; offenbar Folge einer, wenn gleich langsamen Zersetzung durch's Kali *). Mit concentrirter Schwefelsäure zeigen sich die oben

---

Salze oft bis in die feinsten Harnkanälchen hinein injicirt sehen, *nicht ganz dasselbe Statt finden?*

Bekanntlich enthält der *Guano oxalsaures Ammoniak*; es fragt sich sehr, ob dieses allein durch Fäulnifs gebildet, oder nicht vielmehr in dem Nierensecret jener Seevögel schon präformirt enthalten war.

*) Die eigenthümliche Zersetzung des Kalkoxalats durch Kali in con-

erwähnten Phänomene; der Krystall wird lamellös, zerfällt, verschwindet, und im Moment darauf erscheinen rings umher Gypszwillinge. Um jeden Zweifel über die chemische Constitution zu beseitigen, überliefs ich gegen 500 C.C. Galle dem ruhigen Sedimentiren; es glückte mir, eine Parthie der gröfseren Formen wenigstens einigermafsen durch Hin- und Herschwenken, Schütteln, Auseinanderzerren des Schleims mit Nadeln etc. zu isoliren. Ein Theil auf dem Objectträger eingeäschert, hinterliefs ein Gemenge von Gyps mit kohlensaurem Kalk (ersterer durch Einwirkung des Schwefelgehalts der Galle auf Kalk in der Glühhitze gebildet); ein anderer Theil trocken mit concentrirter Schwefelsäure, zeigte lebhafte Gasentwickelung (CO_2 + CO).

Galle von *Kaninchen*, *Hunden* und einem *grofsen Hecht (Esox lucius)*, als Repräsentanten von Pflanzenfressern, Omnivoren und reinen Fleischfressern, ergab dasselbe Resultat; namentlich zeigten sich die Krystalle in der Galle des letzteren von ausgezeichneter Schönheit (bis $^1/_{80}$''' Durchmesser). Doch scheint eine eigenthümliche Diathese dazu zu kommen, die bei einem Thier leichter, bei andern schwerer eintritt. Im Gallensediment einer Katze suchte ich vergebens danach, auf der Schleimhaut der menschlichen Gallenblase fand ich sie unter mehreren Sectionsfällen nur einmal. Der Einflufs der Nahrung,

---

centrirter Lösung, während in *verdünnter* das Umgekehrte Statt findet, ist der des kohlensauren Salzes analog; der in gröfserem Mafsstabe wiederholte Versuch bestätigte das Resultat. Frisch gefällter, vollständig ausgewaschener, oxalsaurer Kalk wurde mit concentrirter Kalilösung digerirt. Das Flüssige durch ein Asbestfilter, ohne vorgängige Verdünnung, vom Rückstand geschieden, gab mit Kalksalzen einen dicken Kalkoxalatniederschlag (natürlich nach dem Verdünnen), erwies sich mithin als Lösung von oxalsaurem Kali. Der *Rückstand*, ein Gemenge von Kalkoxalat mit kohlensaurem und reinem Kalk (Hydrat) ist zum Theil in Essigsäure unter Brausen löslich; das Unlösliche erweist sich als oxalsaurer, die Lösung enthält essigsauren Kalk.

selbst der Einsperrung und Stallfütterung, kann nicht wesentlich seyn; den Hecht hatten diese Einflüsse nie incommodirt.

Es fragt sich, bildet der oxalsaure Kalk einen wesentlichen constituirenden Bestandtheil der Galle (gallensauren Natrons), d. h. ein Secret der Leberzellen, oder ist er ein blofser Begleiter derselben, ein Secret der Schleimdrüsen der Gallengänge. Im letzteren Fall mufste er gelöst vorhanden seyn, denn im *frischen* Blasenschleim, unmittelbar von den Wunden der Gallenblase abgestrichen, fand sich keine Spur von Krystallen; er mufste in Form eines Albuminats der ersterwähnten Constitution darin enthalten seyn. Folgende Thatsachen scheinen mir für letztere Ansicht entscheidend.

Frische Galle mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt, vom ausgeschiedenen Schleim abfiltrirt und sich selbst überlassen, bildete keine Spur Sediment. Dieselbe Lösung jetzt bis zur Entfernung des Alkohols eingetrocknet und in Wasser gelöst, trübte sich zwar nach einigen Tagen; das Mikroscop zeigte aber bei sorgfältiger Prüfung nur Fetttropfen, keine Spur von Quadratoctaëdern.

Schleim dagegen, von der Gallenblasenschleimhaut abgestrichen, mit Wasser einige Tage sich selbst überlassen, zeigte sie durch die ganze Masse zerstreut, constant und evident; sie besafsen alle charakteristischen Eigenschaften des Kalkoxalats.

Der *kleesaure Kalk des Gallensediments ist demnach ein Secret der Schleimdrüsen, der Mucosa der Gallenkanäle, die eigentlichen Leberzellen haben nichts mit ihm zu schaffen.*

Das wichtigste Argument für die Analogie des Kalkoxalats mit dem phosphorsauren Kalk, in Betreff der Verbreitungsform (Doppelalbuminat) im Organismus und die Secretionsstellen (Schleimhäute), bildet das constante Erscheinen desselben auf der *Uterinschleimhaut* im schwangeren Zustande.

Eigenthümliche Krystallisationsphänomene des Kalk-oxalats;

von *Demselben.*

In meinen „krystallonomischen Untersuchungen" S. 63—75 habe ich die Krystallform des oxalsauren Kalks, auf mikrogoniometrische Messungen gestützt, genauer erörtert. Ich benützte dazu Krystalle aus *Tradescantia discolor*, die jene der Caoteenzelle noch bedeutend an Gröfse übertreffen. Versuche, auf künstlichem Wege Krystalle durch doppelte Wahlverwandtschaft aus oxalsauren und Kalksalzen zu erhalten, mifsglückten, selbst bei Anwendung aufserordentlich verdünnter Lösungen. Immer wurden Niederschläge unmefsbar feiner Moleküle erhalten, deren gröfste, im günstigsten Falle, $^{1}/_{1800}$''' Durchmesser nicht überschritten. Natürlich ist hier an Messung nicht zu denken, wenn auch die Umrisse, so scharf es Beobachtungen bei 800-maliger Vergröfserung zulassen, Quadratoctaëdern entsprechen.

Die erwähnten Beobachtungen führten mich wieder auf den Gegenstand zurück; die Resultate waren günstiger.

Löst man frisch gefälltes Kalkoxalat in Salzsäure und überläfst diese Lösung der Verdunstung bei 30° — 40° C., so sieht man grofse rhombische, dem Cholesterin täuschend ähnliche Tafeln von 79°33′ (Mittel aus sechs Messungsreihen; wahrscheinlicher Fehler der *einzelnen* im maximum 7′, mittlerer aller Beobachtungsreihen = 1,13′′) *). Diese sind höchst wahrscheinlich ein saures Oxalat mit Wasser. Am Rande des Uhrglases,

---

*) Nach Gauss Theoria combinationis observationum etc. Göttingen 1823 und Zeitschrift für Astronomie, März, April 1816 bestimmt.

wo die weiſse Salzmasse scheinbar trockene Krusten bildet, sieht man schöne Quadratoctaëder von circa 119½° Polflächenneigung und deren Combinationen mit dem quadratischen Prisma. Sie bilden sich, indem eine der erwähnten Tafeln nach der andern plötzlich trüb, rissig wird und in einen Trümmerhaufen zahlreicher Quadratoctaëder zerfällt, die, anfangs in der Form des groſsen Afterkrystalls zusammenbleibend, durch vollkommenes Eintrocknen zerstreut werden. Diese Umwandlung erfolgt *proportional dem Abdunsten* der *flüchtigen Säure*; die erhaltenen Krystalle sind aber klein und meist durch Aggregation mehrerer Individuen verschiedener Gröſse trüb. Bringt man dagegen auf den dem Zerfallen nahen Krystall, d. h. wenn der gröſste Theil der Säure verdunstet erscheint, allmälig *Wasser*, so geschieht dieselbe Zersetzung *langsamer;* die Quadratoctaëder, in die jene groſsen rhombischen Tafeln zerfallen, sind gröſser; aus dem Rest der ursprünglichen Lösung (Mutterlauge der Tafeln) krystallisiren unmittelbar sehr schöne Combinationen des stumpfern Quadratoctaëders mit dem tetragonalen Prisma. Die Polflächenneigung beträgt 119°46′ (Mittel aus sieben Messungsreihen, wahrscheinlicher Einzelfehler im Maxim. = 9,2′, mittlerer aller Beobachtungen = 1,3′); die gegen das quadratische Prisma mithin 120°7′; die Krystalle erreichen selbst $^1/_{30}$‴ Durchmesser. Es freut mich, die frühern Messungen dadurch bestätigt zu sehen; sie hatten für Krystalle von $^1/_{120}$‴ Durchmesser den mittleren Werth von 119°34′ ergeben *).

Schon vor mehreren Jahren hatte Reichert in der von der Schleimhaut des Kaninchenuterus gegen den sechsten Tag nach der Befruchtung abgesonderten Schleimmasse Krystalle bemerkt, dieselben jedoch nicht weiter beachtet. Bei Gelegenheit

*) A. a. O. S. 65 und Tab. II, A.

einiger gemeinschaftlichen embryologisch-chemischen Untersuchungen dieser frühen Periode (das Ei hat circa 2''' Durchmesser und wiegt 0,0516 Grm.) machte mich derselbe auf jene weifslichen Massen aufmerksam, die als flockig membranöse Schicht die Uterinschleimhaut auf der Insertionsstelle des Eis und letzteres selbst bedecken. Ein Blick durch's Mikroscop, die krystallonomische und mikrochemische Prüfung erwies sie als *Gemenge von oxalsaurem Kalk mit Uterinschleim. Es waren stumpfe Quadratoctaëder von* 110° — 120° Polflächenneigung *). bis zu $^1/_{200}$''' Durchmesser von unmefsbarer Kleinheit durch die Schleimmasse zerstreut, die sich den gewöhnlichen Reactionen gegen Essigsäure, Salpetersäure, Kali, schmelzendes Natronhydrat, Erhitzen unter Luftzutritt und im Glasrohr dem Schleim anderer Schleimhäute analog verhielt, während die *Krytalle* in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien unlöslich, durch Salzsäure oder Salpetersäure sofort gelöst wurden, der Schleim beim Einäschern ein Gemenge von phosphorsaurem mit kohlensaurem Kalk hinterliefs, kurz über die Natur desselben kein Zweifel seyn konnte.

Die Qualität des Nahrungsmaterials war ohne Einflufs; bei ausschliefslicher Fütterung mit Cerealien (Grütze) zeigte sich das Phänomen eben so constant, als nach Fütterung mit Kohlblättern, Gras, Klee.

Ich habe bis jetzt nicht Gelegenheit gehabt, den Uterus von Hunden und namentlich Katzen, als reiner Fleischfresser, in

*) Auch hier erscheinen die Krystalle im Moment der Oeffnung bei noch lebhafter Wurmbewegung der Uterushörner nicht; sie krystallisiren *sichtlich* in Folge des Luftzutritts und Erkaltens unter dem Mikroscop heraus; $^1/_2$ Stunde nach dem Tode des Thiers sind die ersten, nach 6 — 8 Stunden eine bedeutend gröfsere Zahl wahrnehmbar. Dafs man unter Wasser präparirt und beobachtet, um vor Täuchung durch Kochsalzwürfel gesichert zu seyn, versteht sich von selbst.

dieser Hinsicht zu untersuchen; sobald sie sich bietet, werde ich über die *physiologische Bedeutung* dieser interessanten Thatsache weiteren Aufschlufs zu erhalten suchen. Die Beantwortung der Frage, ob diefs Auftreten des Kalkoxalats mit der chemisch-morphologischen Differenzirung des Ei's im Causalzusammenhange stehe oder nicht, ist gerade in dieser Periode von doppeltem Interesse; zwischen dem sechsten und siebenten Tage wird das von der Umhüllungshaut umschlossene Fluidum, wahrscheinlich ein Secret derselben, plötzlich um's drei- bis vierfache reicher an festen Bestandtheilen, der jetzt zähe, dickflüssige, fast gallartige Inhalt der Eizelle glich vor wenigen Stunden verdünntem Salzwasser; der *Caseïn*gehalt (in beiden Fällen findet sich bei alkalischer Reaction diese, beim Sieden nicht coagulirende, oder vielmehr durch starken Alkaligehalt am Coaguliren verhinderte Albuminatmodification), vorher = 12,0, zeigt sich um's drei- bis vierfache, der an löslichen und unlöslichen Salzen (Phosphaten und Chlornatrium) ebenso proportional vermehrt. Die Zusammenstellung zweier Stadien von 8 — 10 Stunden Unterschied ergiebt das Verhältnifs am klarsten.

Kaninchenei 2''' Durchmesser von	163 Stunden	180 Stunden
Wasser	986,5	949,5
Caseïn	12,0	40,6
Phosphorsaures Natron	0,7	7,0
Chlornatrium . . .	0,3	
Phosphorsaurer Kalk .	0,5	2,9.

Ueber das Wesen des Verdauungsprocesses;

von *Demselben.*

Spallanzani *) hatte durch geniale Versuchsreihen die Verdauung als chemischen Lösungsprocefs durch den Magensaft gegenüber der Gährungs-, Reibungs- und anderen Theorien aufser Zweifel gesetzt, Beaumont **), deren Richtigkeit durch interessante Parallelversuche an seinem Kanadier bestätigt, als Eberle ***) die wichtige Entdeckung machte, dafs verdünnte Säuren bei Gegenwart reiner Magenschleimhaut Fibrin, Muskeln, Sehnen, geronnene Eiweifsstücke zu lösen vermögen. Müller und Schwann †) gelangten in Folge mehrerer Untersuchungsreihen zu dem Schlufs, das Verdauungsvermögen sey nicht der freien Säure allein, sondern einem, auf unbekannte Weise wirksamen organischen Princip zuzuschreiben, das, in der Magenschleimhaut enthalten, durch Wasser daraus gelöst werden könne, wodurch Wassmann ††) endlich veranlafst wurde, den Gegenstand wieder aufzunehmen. Es gelang ihm, jenen Stoff (Pepsin) zu isoliren, vom physiologisch-chemischen Standpunkt ausgezeichnet gründlich zu erörtern und sein Verhältnifs zu den histologischen Elementen der Magendrüsen zu ermitteln. Tiedemann und Gmelin's †††) klassische Arbeit enthält, nachdem

---

*) Expérimens sur la digestion trad. par Sennabier à Genève 1784. 8.

**) Experiments and observations on the gastric juice and the physiology of digestion. Boston 1834. 8.

***) Physiologie der Verdauung. Würzburg 1834. 8.

†) Müller's Archiv 1836.

††) De digestione nonnulla, Berolini 1839. 8. Pappenheim's gleichzeitige Schrift (zur Kenntnifs der Verdauung etc. Breslau 1839) ermangelt des Resultats.

†††) Die Verdauung nach Versuchen. Heidelberg 1826. 1r Band.

Prout*) die Gegenwart freier Salzsäure während der Verdauung zur Evidenz erwiesen, für *unsern* Zweck nichts wesentlich Neues. Bouchardat und Sandras's**), Blondlot's***), Lassaigne's †), Bernard und Barreswil's ††) Versuche finden im Folgenden ihren Platz.

Beaumont allein operirte am *gesunden*, menschlichen Magen. Er beobachtete zweierlei functionell verschiedene Drüsen. Die einen, am Cardia- und Pförtnertheil häufig, secernirten den die Mucosa im nüchternen Zustande bedeckenden neutralen, oder schwach alkalischen Schleim und zeigten deutliche Ausführungsgänge (Poren Haller's) †††). Die anderen, längs der grofsen Curvatur gedrängt, secernirten bei leerem Magen gar nichts; sobald die Schleimhaut durch's eingebrachte Thermometer, ein Cautchoucrohr oder Nahrungsmittel gereizt wurde, erhoben sich zahlreiche Pünktchen über die Oberfläche, und aus jedem sickerte ein dünnflüssiges, wasserhelles Fluidum entschieden saurer Reaction hervor, während der Inhalt vorher neutral, höchstens sehr schwach sauer gewesen ††††).

Ueber die Natur dieser Säure sind endlose Controversen geführt, die Literatur ist bändereich geworden, und dennoch wissen wir in diesem Augenblick kaum mehr darüber, als Prout in einer trefflichen Untersuchung schon 1824 erwiesen.

Der Grund ist einleuchtend : Beaumont war der Einzige, dem ein Urtheil über die normale Constitution des Magensafts

---

*) Philosophical transactions 1824. T. I. p. 45 ff.

**) Annal. de Chim. et Phys. 3. sér. T. V. p. 478—492 (1842).

***) Traité analytique de la digestion considérée particulièrement dans l'homme et dans les animaux vertebrés. Nancy 1843. 8. und Journal de Chimie médicale 1844. T. XX. p. 368—371.

†) Journal de Chimie médicale 1844.

††) Gazette médicale 1844 und Comptes rendus 1845.

†††) Elementa physiologiae VI.

††††) l. c. p. 69 der deutschen Uebersetzung (von Luden Leipzig 1834.)

zustand; er allein hatte Gelegenheit, unter normalen Verhältnissen zu operiren. Hunderte von Hunden und Kaninchen etc. haben hinterher im Experiment erfolglos verhungern und verbluten müssen.

Aus einer Portion Speisebrei, die dem Magen eines normal genährten Thiers entnommen wird, lassen sich alle die Säuren darstellen, die in den Nahrungsmitteln enthalten waren. Wir finden Kleesäure, wenn es Sauerampfer oder Oxalisarten gefressen, Gerb- und Gallussäure, wenn es Baumrinden zernagt, wir können bei gründlicher Untersuchung Aepfelsäure, Milchsäure etc. fast überall finden; Niemand wird diese Educte als Secrete der Magendrüsen betrachten.

Lassen wir andererseits das Thier hungern und hinterher Pfeffer oder Kieselsteine schlucken, so häufen wir einen pathologischen Procefs auf den andern. Es ist bekannt, dafs beim Procefs des Hungerns der secernirte stagnirende Magenschleim zu faulen beginnt; etwaige Speisereste unterliegen derselben Zersetzungsform, man erhält Milchsäure, Buttersäure, Ammoniaksalze etc. wie aus altem Käs und Zucker in der Brütmaschine, das Thier stinkt aus dem Rachen, der Zungenbeleg ist fötid, es bilden sich Excoriationen und dergleichen. Jetzt lassen wir Steine verschlucken, die Pepsindrusen secerniren freie Säure, das Thier wird erwürgt und man findet sehr erstaunt Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Salzsäure u. s. w. im Magen.

Setzen wir endlich den günstigsten Fall, es gelänge uns, eine Magenfistel zu bilden und vollständig zu verheilen. Wir müssen die gröfste Gewalt anwenden, das Thier zu fixiren, ihm die Hohlsonde hineinzubringen, das Thier heult und sucht sich von den Stricken zu befreien, es tritt antiperistaltische Bewegung und Erbrechen ein (bei Hunden ein constantes Phänomen) und die Sonde hie und da heftig anstofsend, erregt Excoriationen, Capillarextravasate — kann man das so erhaltene Secret normal nennen? Ich meine — gewifs nicht!

So viel über Sectionen und Vivisectionen. Gehen wir auf den Weg über, den Eberle, Müller und Schwann, endlich Wassmann mit glücklicherem Erfolg betraten, den einzigen meines Erachtens, der, bis uns ein glückliches Zusammentreffen von Umständen einen zweiten St. Martin bietet, rationellen Erfolg verspricht.

Aus den Versuchsreihen Letzterer resultirt Folgendes:

Wassmann experimentirte mit der Magenschleimhaut eines Omnivoren, des Schweins.

Die ersterwähnten, im leeren Zustande des Magens allein fungirenden Schleimdrüsen sind mit Cylinderepithelium ausgekleidete cylindrische Einstülpungen der Schleimhaut; sie haben einen Centralkanal als Ausführungsgang *). Inhalt: schleimiges neutrales, oder schwach alkalisches Secret ohne Verdauungsvermögen.

Die eigentlichen Magensaft-(Pepsin-)drüsen bilden conglomerirte Zellhaufen, zwischen denen die Capillaren sich verbreiten. Jene haben das Eigenthümliche, zu 8 — 10 von einer gemeinsamen gröfseren (Mutter-?) Zelle umschlossen zu werden **), wie wir's so häufig bei den Algen ***) und in den Hodenzellen †) sehen. Sie entbehren des Ausführungsgangs; Beaumont fand das Secret durch unmittelbares Anlegen der Zunge und Reactionspapier entschieden sauer ††).

Macerirt man diesen Theil der Schleimhaut in Wasser, so löst sich ein Stoff, der, mit ein Paar Tropfen verdünnter Säure versetzt, die Fähigkeit besitzt, geronnenes Eiweifs, Muskelfleisch,

---

*) l. c. Fig. 1 u. 2.

**) l. c. Fig. 3 u. 4.

***) Kützing, Physologia generalis. Leipzig 1843. Tab. 3 7 u. A.

†) Wagner, Müller's Archiv 1836 Taf. IX. — Hallmann ibid. 1840 Taf. XV Fig. 3.

††) l. c. p. 69.

Bindegewebe etc. bei Körperwärme zu lösen; Schwann nannte ihn Pepsin, Wassmann stellte ihn zuerst dar. Durch Fällen des Schleimhautauszuges mit essigsaurem Blei oder Chlorquecksilber und Zersetzen der niederfallenden Blei- oder Quecksilberverbindung dieses Stoffs mit Schwefelwasserstoff, erhielt er ihn in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit gelöst; er konnte aus letzterer durch Concentration über Schwefelsäure im Vacuo erhalten werden. Dieser Stoff, durch Nichtfällbarkeit mittelst Cyaneisenkalium von den Albuminaten unterscheidbar, veranlafste in 60,000 Theilen sehr verdünnter ($^1/_{200}$ — $^1/_{300}$ reinen Chlorwasserstoff haltender) Salzsäure gelöst, bei Körperwärme binnen 10 — 12 Stunden die Lösung geronnener Eiweifsstücke.

Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Lösung dieses Stoffs *reagirte constant sauer;* es war unmöglich, sie von dieser vermeintlich fremden Säure zu befreien, ohne gleichzeitig das Lösungsvermögen für Eiweifs zu vernichten. Der concentrirte, mit verdünnter Salzsäure versetzte Magenschleimhautauszug, wie das vom Schwefelmetall abfiltrirte *wasserhelle*, im Vacuo concentrirte Fluidum, mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, *liefs ein zähes, schleimig flockiges Sediment fallen, das, in Wasser gelöst, stark sauer reagirte und ausgezeichnetes Digestionsvermögen besafs* *).

Wir kennen in der organischen Chemie eine Reihe von Säuren, bei deren Bildung scheinbar sehr indifferente Stoffe in die Zusammensetzung starker Säuren eingehen und eigenthümliche complexe Säuren constituiren. Ich brauche nur an die Benzoë- und Zimmtsalpetersäure, die Phosphoglycerinsäure, *Holzschwefelsäure* u. a. mehr zu erinnern. Letztere bildet ein charakteristisches Beispiel. Ein Kohlenhydrat tritt in's Atom der

*) l. c. p. 19.

Schwefelsäure, und die resultirende Verbindung bildet mit Baryt und Blei leichtlösliche Salze, während die entsprechenden schwefelsauren die schwerlöslichsten sind, die die Chemie aufzuweisen hat. Isolirt zerfliefslich, wird sie durch Alkohol als *dickes, schleimiges Liquidum aus der wässerigen Lösung gefällt, zersetzt sich aber bei der geringsten Erwärmung sofort in ein verwandtes Kohlehydrat (Dextrin) und Schwefelsäure.*

Vergleichen wir diese Eigenschaften mit denen des sogenannten Pepsins, so finden wir eine frappante Analogie. Ein scheinbar indifferenter, jedoch stickstoffreicher Stoff, erhält mit einer gewissen Quantität Salzsäure in eigenthümlicher Weise verbunden, Eigenschaften, die weder diesem Stoff für sich (durch Siedhitze abgeschieden, wovon später), noch der Salzsäure oder irgend einer ihrer Verbindungen zukommen.

Blondlot, Lassaigne, Bernard und Barreswil haben diese Eigenschaften dem vermeintlich die saure Reaction des Magensafts bedingenden sauren phosphorsauren Kalk, der Milchsäure oder einem Gemisch von Milchsäure und Salzsäure zugeschrieben, welcher letztern Ansicht auch Bouchardat und Sandras zu huldigen scheinen. Ich habe die Versuche mit genau nach ihren Angaben verdünnten Säuren wiederholt — keine Spur wurde gelöst. Nach der Ansicht Bernard's und Barreswil's soll die freie Milchsäure (?) in der Art auf's Kochsalz des Magensafts einwirken, dafs beim Erhitzen Salzsäure entweiche und milchsaures Salz zurückbleibe. Ich habe Kochsalz mit freier Milchsäure und umgekehrt milchsaures Natron mit freier Salzsäure versetzt, jedoch mit der Vorsicht, immer etwas weniger Säure anzuwenden, als zur genauen Neutralisation des Natrons erforderlich gewesen wäre und kaum Spuren von Salzsäure im Destillat erhalten, es war reines Wasser.

Albuminate können aus den *Blei*verbindungen durch *Schwefelwasserstoff nicht* abgeschieden werden; das gebildete Schwefelblei bildet lösliche Verbindungen damit; man erhält ein braunes

Fluidum mit darin suspendirten, schwarzbraunen Flocken *). Dasselbe findet mit den Bleiverbindungen des sogenannten schwefelsauren, salzsauren, essigsauren Albumins, der Leim- und Chondrinniederschläge Statt; der organische Stoff bildet hier mit der Säure eine Art Salz, ähnlich der schwefelsauren Thonerde, dem Chloralumium, den Eisenoxyd- und anderen Neutralsalzen sehr schwacher Basen.

Stärkmehl, *Gummi* bilden mit Bleisalzen Niederschläge; es ist *unmöglich*, durch Schwefelwasserstoff das Blei abzuscheiden, nach Wochen noch bildet das Ganze ein braunschwarzes Liquidum.

Ganz anders verhält sich's mit der *Holzschwefelsäure* und *der Säure des Magensafts* (lösliche Pepsinmodification, Wassmann). Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff erhalten wir einen schwarzen, *sich vollständig senkenden* Niederschlag, bedeckt von einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit; jener ist reines Schwefelblei, dieser enthält keine Spur Blei gelöst. Das complexe saure Magensecret verhält sich der Holzschwefelsäure vollkommen analog; das vom Schwefelmetall abfiltrirte Liquidum ist farblos, wasserhell; im Vacuo concentrirt, fällt die Säure auf Alkoholzusatz in dicken Flocken nieder.

Natürlicher, von Beaumont durch die Magenfistel seines Kanadiers erhaltener Magensaft, gab Dunglison, der Destillation unterworfen, ein intensiv saures Destillat; salpetersaures *Silber fällte daraus eine enorme Menge Chlorsilber*, der *Rückstand war in grofsen Flocken coagulirt* **). Hätte Beaumont letztern auf sein Verdauungsvermögen untersucht, so würde er's absolut vernichtet gefunden haben, wie's Schwann und Wassmann an künstlicher Verdauungsflüssigkeit ermittelt.

---

*) C. G. Mitscherlich, über die Wirkung des essigsauren Bleis auf den thierischen Organismus. Müller's Archiv 1836 S. 304.

**) l. c. p. 50.

Jene Salzsäure aber konnte nicht als solche vorhanden gewesen seyn. Chlorsilber, einfach Chlorquecksilber sind in Säuren unlöslich; fällt man Magensaft, durch Erbrechen erhalten, oder Schleimhautauszug mit einer unzulänglichen Quantität salpetersauren Silber- oder Quecksilberoxydullösung, so dafs die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und eingetrocknet in der Asche Chlorgehalt zeigt, und behandelt den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, so findet sich im Filtrat evident das Metall gelöst; ein Kupferstreifen mit Eisen zur Kette combinirt, bedeckt sich mit dem Spiegel.

Nehmen wir, nach dieser Darstellung der Sachlage, an, das Secret der Magensaftdrüsen sey eine der *Holzschwefelsäure analoge complexe* Säure. Eine stickstoffreiche, für sich sehr indifferente Substanz, Wassmann's coagulirtes Pepsin, träte in's Atom der Chlorwasserstoffsäure in gleicher Weise, wie Cellulose in das der Schwefelsäure. Das Resultat sey eine Säure, die mit Albumin, Collagen, Chondrogen etc. lösliche Verbindungen bildet, wir wollen sie Chlorpepsinwasserstoffsäure nennen. Wir bringen jetzt Eiweifswürfel in den Magen; die gereizten Drüsen secerniren jene Säure, eine entsprechende Quantität wird gelöst, der Chymus enthält chlorpepsinwasserstoffsaures Albumin, Bindegewebsstoff etc. Der Procefs wäre hier sehr einfach, doch schwer direct zu erweisen; mit Hülfe der künstlichen Verdauung sind wir im Stande, diesen Beweis zu liefern.

Beaumont entzog dem Magen seines Pelzjägers eine Quantität Magensaft, brachte Fleisch, Eiweifs, Sehnen etc. hinein (auf 1 Unze Magensaft 1 Drachme frischen Nahrungsstoff) und erhielt sie bis zur Lösung unter häufigem Umschütteln in der Körperwärme. Als Parallelversuch schob er dieselben Stoffe durch die Fistel in den Magen und beobachtete bei beiden den Verlauf. *In der ersten Stunde ging der Lösungsprocefs in- und aufserhalb gleich rasch vor sich;* in der *zweiten aufserhalb* schon *viel langsamer,* in der dritten noch viel langsamer u. s. f.

Als allgemeines Resultat ergab sich, dafs *aufserhalb* des Magens die *drei- bis sechsfache* Zeit dazu erfordert wurde, die Lösung zu bewirken.

Wäre hier eine besondere, sogenannte „*Contactsubstanz*,“ „*katalytisches Princip*“ etc. thätig, so müfste dieser Archaeus in- und aufserhalb des Magens in *gleichen Zeiträumen den gleichen Effect hervorbringen.*

Nehmen wir jetzt an, wir hätten's mit einer einfachen Säure, unserer Chlorpepsinwasserstoffsäure, oder wie man sie sonst taufen mag, zu thun. Diese Säure wird im Magen während der Verdauung fortdauernd abgesondert, in jedem Zeitmoment kommt also der zu lösende Stoff mit neuer Säure von gleicher Concentration zusammen. Die Wirkung wird demnach, vorausgesetzt, dafs das Lösungsvermögen der Säure direct proportional ihrer Verdünnung abnimmt, und dafs wir das erste Zeitmoment so lang wählen, dafs gerade die Hälfte der Säure durch Sättigung mit zu lösendem Stoff aufser Activität tritt:

	Lösungseffect innerhalb d. Magens	Lösungseffect aufserhalb d. Magens
im ersten Zeitmoment	1	1
„ zweiten „	1	$^1/_2$
„ dritten „	1	$^1/_4$
„ vierten „	1	$^1/_8$

u. s. f., d. h. während im vierten Zeitmoment innerhalb 4 Th. Stoff gelöst werden, werden's aufserhalb noch weniger als zwei seyn, in infinitum fortgesetzt, würde die Quantität der letztern Zahl erst nahe kommen. Es ist genau dasselbe Verhältnifs, als wenn wir von zwei Marmorstücken das eine in eine bestimmte Quantität Säure stellen, über das andere aber einen beständigen Strom frischer Säure von gleicher Concentration fliefsen lassen. Um verdünnte Essigsäure, selbst Salzsäure oder Schwefelsäure, *vollständig* zu neutralisiren, bedarf's bekanntlich tagelanger Einwirkung auf unlösliche Oxyde.

Dieser Theil des Versuchs (Beaumont) stimmte also vollständig mit dem Postulat unserer Theorie.

Nehmen wir jetzt dieselbe Quantität Magensaft und Eiweifsstücke zu Ende des ersten Zeitmoments und setzen eine der Quantität gebundener Chlorpepsinsäure stöchiometrisch genau entsprechende Menge einer *stärkeren Säure*, z. B. Salzsäure hinzu. Es bildet sich salzsaures Albumin, die ganze ursprüngliche Quantität der complexen Säure befindet sich wieder *frei* in der Flüssigkeit, der Effect wird dem im ersten Zeitmoment gleich. Durch Wiederholung dieses Zusatzes in derselben Weise würden wir, die Richtigkeit unserer Annahme vorausgesetzt, unendliche Mengen Eiweifs aufzulösen vermögen.

Diese Wirkung würde Statt finden, wenn:

1) das gebildete salzsaure Albumin unlöslich wäre, also mechanisch gesondert werden könnte, und
2) die Chlorpepsinsäure selbst sich während der Dauer des Processes nicht zersetzte.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so trägt sie ihre Gegenwirkung in sich. In gleichem Mafse, als Säure zugesetzt, mithin Albumin etc. gelöst wird, steigert sich natürlich der Gehalt der Flüssigkeit an letzterem. Je mehr sich aber beim Lösen eines Stoffs in Säuren die Flüssigkeit dem Sättigungsgrade mit dem neugebildeten Salz nähert, um desto schwächer vermag jene auf den Rest einzuwirken. Zersetzt sich endlich die Säure selbst allmälig, wie wir's bei Säuren dieser Constitution nothwendig voraussetzen müssen, so wird das Lösungsvermögen auch hieran seine natürliche Grenze finden.

Wassmann*) hat den Versuch angestellt, *das Resultat entspricht den Consequenzen unserer Theorie auf's vollkommenste,*

*) l. c. p. 26.

Eine Lösung unserer complexen Säure (lösliches Pepsin. W.) wurde mit Eiweifsstücken im Ueberschufs gesättigt, jetzt etwas verdünnte Salzsäure hinzugefügt; es löste sich eine entsprechende neue Quantität Eiweifs; der Zusatz von Chlorwasserstoff wurde wiederholt und abermals zeigte sich ein Theil, wenn gleich viel weniger und langsamer, als bei der vorhergehenden Operation, gelöst.

Dafs die künstliche Verdauung *unabhängig von der Gegenwart des Sauerstoffs* erfolge, bewies schon Schwann durch den directen Versuch zur Evidenz; das einzige, scheinbar mit unserer Theorie nicht harmonirende Factum wäre also die gleiche Sättigungscapacität der Säure vor und nach der Verdauung. Dieser Einwand ist nur *scheinbar*. Verbindungen starker Säuren mit sehr schwachen Basen, analog der in Rede stehenden, röthen immer Lackmus; schwefelsaures Eisenoxyd kann mit einer enormen Menge kohlensauren Alkali's versetzt werden, ehe diese Reaction auf Pflanzenpigmente sich verliert. Der Versuch, in dieser Weise angestellt, spricht eher für, als gegen unsere Voraussetzung.

Diese complexe Säure ist im *isolirten Zustande bekannt*. Sie ist von Wassmann durch Fällen der concentrirten Magenschleimhautlösung mit Alkohol, reiner, auf demselben Wege aus der vom Schwefelblei abfiltrirten, im Vacuo concentrirten Flüssigkeit dargestellt, ist seine *lösliche Pepsinodification* *).

---

*) l. c. p. 19 : „liquor a praecipitato fusco-nigro filtratus omnino limpidus erat, dicolor, reactionemque acidam praebebat. Calore 35° C. ad syrupi consistentiam evaporatus et Alcoholi absoluto superfusus est. Magna copia inde praecipitata est materiae albae floccosae, quae a fluido separata et aïre siccata massam exhibuit flavam gummosam, humorem non attrahentem. Eximia virtute digestiva excellit, quum pars etiam 60,000ma aquae acidulatae admixta solutionem albuminis intra horas 6 — 8 efficiat.

Aqua facile solvitur, solutio chartam coeruleam rubefacit. *Acidum*

Ich habe die Versuche mit gleichem Resultat wiederholt, leider war die erhaltene Quantität zu gering, um Elementaranalyse und Chlorbestimmung anzustellen, auch war sie nicht ganz frei von Albuminaten.

Concentrirtere Säuren und Alkalien zersetzen diese Säure. Mit Kali neutralisirt, fällt ein flockiger Niederschlag zu Boden, es ist der mit den Elementen der Salzsäure verbunden gewesene Stoff. Flüssigkeit und Niederschlag haben das Verdauungsvermögen verloren, Zusatz von Salzsäure ruft es *nicht* wieder hervor. Wäre dieser Stoff in einer dem salzsauren Albumin etc. analogen Verbindung, als *Salz* im Magensaft enthalten, er müfste hier, bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, sich durch Synthese eben so gut zur früheren Verbindung mit Salzsäure verbinden lassen, wie gefällte Thonerde, Eisenoxyd oder Albumin. Anders verhält sich's, wenn er in's Radical der Säure getreten. Eisen aus der Ferrocyanwasserstoffsäure geschieden, bildet, mit Kleesäure zusammengebracht, keine complexe Säure, es verbindet sich mit dem sogenannten eisenfreien Hämatin nicht mehr zum Blutfarbstoff, Platin mit Stickstoff und Wasserstoff, oder selbst Ammoniak und Sauerstoff zusammengebracht, nicht mehr zu Reiset'schen Platinbasen.

Die Verbindungen unserer Säure mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht-, die mit schweren Metalloxyden schwer- oder unlöslich.

Bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bis 40° C., läfst sie sich unzersetzt concentriren; bei höherer zerfällt sie in ihre Elemente; bei 70° erfolgt Trübung, bei 100° Niederfallen dicker Flocken. Flüssigkeit und Niederschlag haben das Verdauungs-

---

huic materiae intime adhaeret; nam soluta at denuo Alcohole praecipitata reactionem acidam non minorem ostendit" etc.

vermögen eingebüfst, jene ist verdünnte Salzsäure, diese reines Pepsin. Analog zerfällt die Holzschwefelsäure unter diesen Verhältnissen in Dextrin und Schwefelsäure.

Die meisten dieser *Thatsachen* sind schon von Wassmann und Andern ermittelt; ich bin absichtlich ihrer Darstellung gefolgt, um bei diesem Versuch einer rationellen theoretischen Begründung des Verdauungsprocesses möglichst unpartheiisch und objectiv zu Werk zu gehen. Er ist auf die bis jetzt ermittelten Thatsachen gestützt und erklärt wenigstens das *Vorliegende* vollständig aus einem einfachen Gesichtspunkt. Ueber die *allgemeine* Zulässigkeit müssen weitere Versuche entscheiden.

Ueber Mikrokrystallometrie;

von *Demselben.*

Genauere *krystallographische* Bestimmungen werden in der organischen Chemie ein täglich fühlbareres Desiderat. Atomvolum specifische Wärme, Dichtigkeit, Schmelz- und Siedpunkt versprechen uns die wichtigsten Aufschlüsse über die wahre Constitution der Verbindungen zusammengesetzter Radicale; um wie viel mehr werden uns genaue mathematische Definitionen der Formverhältnisse liefern, deren Kenntnifs und Combination wir bereits die erfolgreiche Lehre des Isomorphismus, die Thatsachen des Di- und Polymorphismus verdanken. Sind die Verbindungen der Aethyl- und Methylreihe, die des Amyls, Allyls, Glyceryls u. A., die der Platinbasen, der zahlreichen neuerdings studirten organischen Basen mit denen gewisser Alkaloïde, des Ammoniaks, den Metalloxyden dieser oder jener Gruppe isomorph, oder finden sich bestimmte Relationen bei verschiedenen

Temperaturgraden, verschiedenem Wassergehalt der Krystalle u. s. w. Alle diese Punkte sind vom höchsten Interesse; sie sind bei jeder Untersuchungsreihe *gelegentlich* leicht experimentell zu erörtern, während die Aufgabe, *für sich* unternommen, die Kräfte des *Einzelnen* bei weitem übersteigt — durch *gelegentliches* Zusammenwirken *Aller* wird binnen ein Paar Jahren das nöthige Material an Specialbestimmungen zusammengebracht — der Einzelne braucht ein Menschenalter, um nur die Grundsteine zu beschaffen und zu ordnen.

Ein wesentliches Hindernifs bot bisher die mikroscopische Kleinheit oder aufserordentliche Zersetzbarkeit der gröfseren, hieher gehörigen Krystalle beim Aussetzen an die Luft, oder bei der Befestigung des Krystalls auf der Axe des Reflexionsgoniometers, Manipulation, Erwärmen, Druck der berührenden Hand etc. Es gelang mir, beide Uebelstände durch eine einfache Messungs- und Berechnungsmethode zu eliminiren, die bei gut gebildeten Krystallindividuen von $^1/_{50}$ — $^1/_{100}'''$ vollkommen die Sicherheit reflexionsgoniometrischer Bestimmungen gestattet *). In der betreffenden Monographie theilte ich zugleich eine Reihe krystallonomischer Untersuchungen mikroscopischer Krystalle mit, deren Formkenntnifs für die physiologische Chemie, namentlich medicinisch-chemische Diagnostik, von besonderer Wichtigkeit ist. Sie können als Beispiele der Messung und Rechnung dienen; es finden sich Repräsentanten sämmtlicher Krystallsysteme, mit Ausnahme des trillinometrischen (ein- und eingliedrigen) darunter.

Es handelt sich jetzt darum, die Gültigkeit obiger Behauptung in Betreff der Genauigkeit der Messung nach dieser Methode, gegenüber den mit dem Reflexionsgoniometer erhaltenen Resultaten zu begründen. Ich bin in meiner Schrift den Beweis

---

*) In der schon oben erwähnten Schrift: „Krystallonomische Untersuchungen zur physikalischen Chemie". Mitau und Leipzig 1846. 8.

schuldig geblieben — ein glücklicher Zufall erlaubt mir, ihn jetzt mit aller Schärfe zu führen.

Dieser Beweis mufste 1) an Krystallen geführt werden, die sich in der zur reflexionsgoniometrischen Messung nötbigen Gröfse mit vollkommen ebenen, spiegelnden Flächen darstellen liefsen; und 2) um jeden Schein von Partheilichkeit zu vermeiden, auf vorbandene, von jedem Vorurtheil unabhängig ausgeführte Messungen mit dem Spiegelgoniometer basirt werden. Das Resultat dieser letztern mufste mir, um absolut gar nicht zu Gunsten der mikrogoniometrischen Messung unwillkürlich während der Ausführung letzterer influiren zu können, *vor* der Veröffentlichung meiner Untersuchung *unbekannt* bleiben.

Es ist klar, dafs eine so scrupulöse Controlle der Selbstkritik nur durch ein besonders glückliches Zusammentreffen von Umständen möglich werden konnte; es ist einfach folgendes:

Unter den Krystallreihen, deren Gesetz ich auf Grund mikrogoniometrischer Messung festzustellen gesucht, befand sich das Tripelphosphat. Es war bisher nur in mikroscopischen Formen beobachtet, ich hatte die krystallonomischen Momente an Krystallen von $^1/_{80}$ — $^1/_{200}$''' Durchmesser ermittelt.

Das eben angelangte Juniheft des Philosophical Magazine nun enthält einen Aufsatz von Teschemacher über mehrere in den Guanolagern und deren Umgebung gefundene Substanzen *).

Am Interessantesten ist für uns das Vorkommen des Tripelphosphats in ausgezeichnet schönen, grofsen Krystallen, mit trefflich spiegelnden, sich für's Reflexionsgoniometer eignenden Flächen. Sie fanden sich nesterweise in die Guanomasse ein-

*) Nr. LXXXIV. An account of various substances found in the Guano deposits and in their vicinity. By L. F. Teschemacher Esq. (communicated by the Chemical Society; having been read December 1, 1845.)

gebettet an der afrikanischen Küste (Saldanha Bay) *). T. schlägt dafür, da Tripelphosphat bisher nicht fossil gefunden worden, als Mineral den Namen Guanit vor. Grundform ist das gerade rhombische Prisma, Spaltbarkeit parallel den Seitenflächen desselben, specifisches Gewicht = 1,65 Härte = 2 (des Gypses). Die mit dem Reflexionsgoniometer gemessenen Winkel sind:

M : M' = 57°30'
M : f = 118°30'
M' : f = 118°30'
M' : h = 151°00'
f : h = 89°30'
M : e = 142°10'
M' : e' = 142°10'

h : c = 133°20'
e : e' = 91°50'
e : f = 112°20'
e' : f' = 112°20'
e : c = 142°10'

Diese sehr dankenswerthen Bestimmungen theilen den Mangel der zahlreichen Brooke'schen und Phillips'schen Messungen, den nämlich, dafs der *Werth* der Messungsreihe nicht angegeben und Zahl und *wahrscheinlicher Fehler* der Einzelmessungen *nicht* bestimmt ist, so dafs *es unmöglich* ist, *nach der Methode der kleinsten Quadrate* die *wahrscheinlichsten Mittelwerthe* zur Bestimmung des Axensystems und der Grundform zu deduciren. Wir sind daher genöthigt, die Messungen als *gleichwerthig* anzusehen, mithin die letzterwähnte Methode (der kleinsten Quadrate) in die des *arithmetischen Mittels* übergehen zu lassen.

Aus der Polkantenneigung des Octaëders der Grundform e : e' = 91°50' und derselben Octaëderflächen gegen den brachydiagonalen Hauptschnitt oder das gleichnamige Flächenpaar f — e : f = e' : f = 112°20' ergiebt sich zunächst das

---

*) l. c. p. 548 : „The third substance was found at Saldanha Bay on the coast of Africa, imbedded in patches in the mass of Guano. It is found in distinct crystals with numerous modifications, many of the planes possessing sufficient brilliancy to enable me to measure the angles by the reflecting goniometer" etc.

Krystallsystem als rechtwinklig und zwar als rhombisch (ein- und einaxig) — ich gelangte (l. c. p. 48) zu demselben Resultat.

Aus denselben Daten ergiebt sich der Neigungswinkel φ des makrodiagonalen Horizontalprismas oder der gleichnamige Polkantenwinkel des Rhombenoctaëders:

$$\cos \tfrac{1}{2}\varphi = \frac{\cos 67^\circ 40'}{\sin 45^\circ 55'} = 116^\circ 8'$$

Der nach der Methode der kleinsten Quadrate aus *meinen* mikrogoniometrischen Messungen deducirte Werth war $= 116^\circ 4'$

Den Neigungswinkel des Rhombenoctaëders gegen das Prisma der Grundform bestimmte T. $= e' : M' = e : M = 142^\circ 10'$; der daraus berechnete Flächenneigungswinkel φ' des Prismas der Grundform ergiebt sich aus:

$$\cos \tfrac{1}{2}\varphi' = \frac{\cos 45^\circ 55'}{\sin 52^\circ 10'} = 56^\circ 31'$$

Derselbe *direct* gemessen betrug a) $M : M' = 57^\circ 30'$

wahrscheinlicher Mittelwerth $= 57^\circ 0{,}5'$;

es ergab sich aber derselbe *indirect* gemessen

b) (aus $M' : f = M : f$) $= 57^\circ 0{,}0$

mithin wahrscheinlicher Werth $= 75^\circ 0{,}25'$

Meine Messung hatte ergeben $= 57^\circ 00'$

Meine auf Polkantenwinkelmessung basirte *Rechnung* $= 57^\circ 6'$.

Der Neigungswinkel φ'' des brachydiagonalen Horizontalprismas oder des gleichnamigen Polkantenwinkels des Rhombenoctaëders ergiebt sich aus T's Messungen (Flächenneigung des Rhombenoctaëders gegen das Prisma der Grundform) $e : f = e' : f = 67^\circ 40'$ und Neigungswinkel des letzteren $M : M' = 57^\circ$

$$\cos \tfrac{1}{2}\varphi'' = \text{tang.} 61^\circ 30'. \cot 67^\circ 40' = 82^\circ 13'.$$

Meine mikrogoniometrische Messung (l. c. p. 48) ergab ihn $82^\circ 10'$. Dafs die abgeleiteten Winkel dieselbe Uebereinstimmung zeigen müssen, wie diese Grundwerthe, aus denen sie zu deduciren sind, versteht sich von selbst.

Stellen wir das Resultat schliefslich zusammen :

Flächenneigung des	Reflexionsgoniometer Krystall 2—3''' D.	Mikrogoniometer Krystall 1/30—1/100''' D.
Prismas der Grundform	57°	57°
Makrodiagonaler Polkantenwinkel	116°8'	116°4'
Brachydiagonaler „	82°13'	82°10'
Axenverhältnifs a : b : c	0,6233 : 1 : 0,5429	0,6241 : 1 : 0,5441
Wahrscheinlicher Fehler der berechneten Winkel	15'	1½'.

Das Endresultat, dafs bei *reflexionsgoniometrischer* Messung der wahrscheinliche Fehler *zehnfach* den aus meinen *mikrogoniometrischen* Bestimmungen *übersteigt*, mag paradox genug erscheinen — doch, die Thatsachen liegen vor, Jeder kann sich von der Sachlage überzeugen.

Der *Grund* ist sehr einfach : *meine* Messungsreihen sind mit ihren *wahrscheinlichsten Werthen* in die *bekannte Gauss'sche Gleichung der kleinsten Fehlerquadrate* eingeführt — in denen Teschemacher's mufsten sie sehr willkürlich als *gleichwerthig* angesehen werden. Bei *gleicher* Methode der Berechnung fallen die wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmungen wie die mittleren Fehler ganzer Messungsreihen nach *beiden goniometrischen Methoden ziemlich gleich aus*; in Betreff des Specielleren mufs ich auf meine ersterwhänte Schrift selbst verweisen *).

*) Auch in *Hamburg* ist neuerdings beim Aufgraben eines alten Kirchhofs das Tripelphosphat in Folge sehr allmäliger Bildung in ausgezeichnet schönen Krystallen gefunden worden. Ulex, der die Sache (diese Annalen 1846, Januarheft) genauer beschrieben, legt ihnen als Fossil den Namen *Struvit* bei. Beide Entdeckungen sind gleichzeitig und unbhängig von einander gemacht worden; um etwaigen etymologischen Prioritätsstreitigkeiten a priori mit der gröfsten Unpartheilichkeit zu begegnen, wäre es wohl das einfachste, *Guanit* und *Struvit* nach wie vor als *Tripelphosphat* zu bezeichnen. Der Compendienballast der Synonymik ist grofs genug, und ob ein Düngerhaufen über oder unter der Erde fault, ist in Betreff der *blofsen Nomenclatur* der Fäulnifsproducte sehr gleichgültig.

Knochenerweichung durch Milchsäurebildung; von *Demselben*.

Der Einflufs psychischer Affecte auf Nervensystem und Stoffwechsel ist bekannt. Zorn, Schande, Freude, Gram werden Ursachen der verschiedensten pathologischen Processe, die der Kliniker oft vergebens in's Schema nosologischer Systeme zu rubriciren strebt. Icterus, Apoplexie, Zehrfieber der verschiedensten Art, deren Sectionsfund mit den Erscheinungen während des Lebens mitunter grell contrastiren, sind gewöhnliche Phänomene. Ein eigenthümliches Interesse möchte nachstehender Fall bieten, den ich im December vorigen Jahres in Petersburg genauer zu untersuchen Gelegenheit hatte.

A .... G ....., ein blühendes junges Mädchen von 22 Jahren, hatte als Erzieherin eines talentvollen Kindes dasselbe sehr liebgewonnen. Der plötzliche Tod ihres Zöglings mufste sie tief ergreifen; der Leiche folgend, kehrte sie erst spät Abends vom Kirchhofe heim; tiefe Schwermuth bemächtigte sich ihres ganzen Wesens. Nach acht Tagen ungefähr empfand sie leise flüchtige Schmerzen in der linken unteren Extremität, rheumatischen Affectionen ähnlich, die sie, gleichgültig gegen Alles um sie her, wenig beachtete. Diese Schmerzen cessirten mitunter, zeigten sich indefs abwechselnd wieder heftiger. Einige Wochen darauf konnte die Kranke auf diesem Fufse nicht recht auftreten; er schwankte hin und her, ohne dafs sie sich Rechenschaft über den Grund zu geben wufste; sie legte sich auf's Sopha, um sich nicht wieder zu erheben. Der Schmerz stellte sich mittlerweile auch im rechten Unterschenkel ein, wurde indefs zu Zeiten fast unmerklich. Etwa acht Wochen nach dem Trauerfall bemerkte der Arzt eine Krümmung und Verkürzung des linken Schienbeins mit

gleichzeitiger Deformität des Mittelfufses; von Gehen war nicht mehr die Rede, denn der Fufs bog sich beim Auftreten, Schien- und Wadenbein, Talus, Calcaneus, und die übrigen Fufswurzelknochen waren nicht mehr zu fühlen. Die Muskeln und Bänder hatten den festen Ansatz verloren, Gastrocnemius, Soleus, die Tibiales, Beuger und Strecker der Zehen zeigten sich stark contrahirt und hatten den Schenkel beträchtlich verkürzt. Allmälig stellte sich dasselbe Phänomen auch im rechten Unterschenkel, Phalangen, Zehen und Mittelfufsknochen ein; es pflanzte sich auf die Oberschenkel fort, deren Form durch Wirkung der inserirenden Muskeln, namentlich des Psoas und Iliacus vorn, der Glatäen hinten im Verein mit dem Sartorius, Pectinaeus, Gracilis, den Adductoren vernichtet, in die eines unförmlichen Circumflexes umgewandelt erschien. Alle übrigen körperlichen Functionen waren dabei völlig normal; die tiefe Schwermuth der Kranken, seit dem Tode des Kindes, liefs sie auf das fürchterliche Ueberhandnehmen der Localaffection wenig achten. Nach sechs Monaten hatte der Erweichungsprocefs die Glenoidalfläche des Oberschenkelhalses erreicht, ging auf die Gelenkpfannen über und ergriff so, von unten nach oben fortschreitend, die Beckenknochen. Durch die widerstandslose Contraction der Dammmuskeln wurde der Ausgang des kleinen Beckens immer mehr verengt; Harn- und Stuhlentleerung wurden erschwert; beim Versuch, die Kranke zu heben, schlotterten die unteren Extremitäten, auf $^{2}/_{3}$ der früheren Länge verkürzt, hin und her; das Becken bot keinen festen Stützpunkt, der untere Theil des Heiligenbeins war mit ergriffen. Endlich, im neunten Monate, machte ein Zehrfieber den körperlichen und psychischen Leiden der Kranken ein Ende.

Bei der Section zeigten sich die Phalangen, Tarsus- und Metatarsusknochen, Tibia, Fibula und Oberschenkelbein in cylindrisch-kuglige, je nach dem unversehrt gebliebenen Ansatz der Muskeln hier und dorthin gedrehte Kysten verwandelt; Periost

und eine dünne Lamelle der macerirten frühern Knochenoberfläche unverändert, die Fascien- und Muskeldecke, die gröfsern Gefäfse und Nervenbahnen ebenfalls. Die Flüssigkeit war fast klar, dünnflüssig, wasser- bis weinhell, gegen die Peripherie hin immer mehr mit körperlichen Formelementen gemengt, so dafs die unmittelbar unter der früheren Knochenoberfläche befindliche Schicht breiartig erschien. Das Mikroscop stellte die Natur jener histologisch-pathologischen Elemente klar heraus; es waren Knochenkörperchen, denen in Säuren macerirter Knochen überaus ähnlich; einige Epithelialzellen als Reste der verschwundenen Markhöhle, endlich Körnchenzellen als gewöhnlichstes Product der Entzündung. Für die Pathogenese wichtig erschien das Becken; die Sitzknorren vollständig erweicht, Scham- und Sitzbein, Steifs- und Heiligenbein bis zum zweiten Sacralwirbel nicht minder; vom Hüftbein nur der untere Theil bis etwa 3''' über der Gelenkpfanne; an der Uebergangsstelle zeigte sich die Mitte des Knochens bereits afficirt, während gegen die Peripherie hin Alles noch normal erschien.

Die Flüssigkeit im Centrum der Röhrenknochen reagirte sauer, coagulirte beim Kochen nicht im mindesten, während der Dampf weder Pflanzenpigmente röthete, noch am mit wässerigem Ammoniak benetzten Glasstabe Nebel hervorbrachte. Mit Bleioxyd erwärmt, wurde ein Theil gelöst, der Rückstand enthielt phosphorsaures Blei; von Schwefelsäure war keine Spur, Chlor in höchst geringer Quantität vorhanden. Ich sammelte so viel wie möglich dieses Fluidums, erwärmte mit Bleioxyd, isolirte durch einen Strom Schwefelwasserstoff die Säure aus dem im Filtrat enthaltenen Bleisalz und behandelte sie mit Zinkoxyd. Es wurde eine bedeutende Menge gelöst. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung schieden sich mikroscopische Krystalle des rhombischen (ein- und einaxigen) Systems aus, deren tannenförmig-keulenförmiger Habitus, Winkel- und Combinationsverhältnisse vollkommen mit denen des Zinklactats übereinstimmten.

Auf die krystallonomische Verschiedenheit dieses letzteren von dem Zinksalz der von Pettenkofer*) und Heintz**) im Harn entdeckten neuen stickstoffhaltigen Säure habe ich bei einer anderen Gelegenheit ***) aufmerksam gemacht; eine Verwechslung der Formverhältnisse könnte mir also um so weniger zugemuthet werden, zumal das letztere um's acht- bis zehnfache schwerlöslicher in Wasser, als die Milchsäureverbindung ist. Dennoch hielt ich directe und positive chemische Bestimmung für nothwendig; da die Quantität zur Elementaranalyse unzureichend erschien, entschlofs ich mich, nach vorgängiger Prüfung auf etwaigen Stickstoffgehalt, zur Aequivalentbestimmung. Jene ergab völlige Abwesenheit des letzteren, diese folgende Data :

0,316 Grm. bei 120° getrockneter Krystalle wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Alkohol übergossen, etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, das abgeschiedene Zinksulphat bei 120° getrocknet und gewogen = 0,223 Grm., enthaltend 0,1005 Grm. Zinkoxyd. Diese Quantität entspricht 31,8 pC. der fraglichen Krystalle; das milchsaure Salz enthält 33 pC. In Betracht der noch unvollständigen Reinheit der Krystalle (Farbstoffgehalt), sowie der geringen zur Bestimmung verwendbaren Quantität, erscheint die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung schlagend genug, um die neben Phosphorsäure als saures Kalksalz in den Knochenkysten enthaltene Säure für *Milchsäure* zu erklären.

---

*) Wöhler und Liebig, Annalen Bd. LII S. 97.

**) Poggendorff's Annalen 1844 Heft VIII.

***) Krystallonomische Untersuchungen zur physiologischen Chemie, Mitau und Leipzig 1846, Fig. XIV a, b, c; das Zinklactat erscheint in Combinationen von Verticalprismen mit makro- oder brachydiagonalem Flächenpaar des rhombischen Systems und den gleichnamigen Horizontalprismen von 124° und 134°10′ Flächenneigung begränzt; das Pettenkofer-Heintz'sche Zinksalz gehört dem monoklinischen System an, bildet Prismen mit einer unter 82½° geneigten Endfläche und gypsähnliche Zwillinge mit einspringendem Winkel von circa 165°.

Woher stammte diese Säure, ein dem gesunden Organismus fremder, die Milchgährung begleitender Stoff? Die Kranke war ein junges Mädchen, *Milch*-, mithin *Milchzucker*secretion normal *nie* bei ihr vorgekommen. Leider sind wir hier auf Hypothesen beschränkt, da während des Lebens Niemand an Untersuchungen in dieser Beziehung gedacht hatte. Es scheint mir aus der Pathogenese hervorzugehen, dafs eine Localentzündung der Markhöhle eines Röhrenknochens des linken Unterschenkels mit ihren Ausgängen, Plasmaergufs und Zellbildung (Körnchenzellen) den ersten Anstofs gegeben; ob diese Entzündung durch primäre Milchsäurebildung veranlafst, oder letztere erst consecutiv hinzugetreten, läfst sich nicht entscheiden; so viel steht fest, dafs die *Milchsäurebildung rein lokal* Statt gefunden, die Säure in keinem Falle als solche in der ganzen Blutbahn circulirt hatte. Die Zähne waren blendendweifs, die Knochen der oberen Extremitäten völlig normal; bei Gegenwart freier Säure im Blute hätten sie denselben Zersetzungsprocefs erleiden, hätte derselbe im ganzen Knochengerüst gleichzeitig ausbrechen müssen. Derselbe Effect kann indefs durch eine, dem Diabetes ähnliche, Hemmung der Metamorphose veranlafst worden seyn, indem die assimilirten Kohlenhydrate ohne weitere Zersetzung in den Kreislauf übergingen; dafs wir hier mit Fug und Recht einen directen Einflufs des Seelenleidens auf den Stoffwechsel statuiren müssen, ist wohl evident; es scheint mehr als wahrscheinlich, dafs dadurch eine Alteration des letzteren erfolgt sey, wie sie in den letzten Tagen der Schwangerschaft, während und nach dem Wochenbette einzutreten pflegt, ich meine die Umwandlung der genossenen Kohlehydrate (Gummi, Stärkmehl, Zucker) in Milchzucker. Dieser, *an die krankhafte Stelle gelangt*, unterlag einem completten Gährungsprocefs, der *Milchgährung*, wie kleine Mengen von Milchsäure und Albuminaten bekanntlich enorme Quantitäten Milchzucker in diefs saure Kohlehydrat umzuwandeln vermögen. Dafs die gleichzeitig morphologische Differenzirung (Körnchen-

zellenbildung) eine wesentliche Rolle dabei spielte, und zwar eine ähnliche, wie wir sie nach Lüdersdorff's*) schlagendem Versuch den Hefenzellen vindiciren müssen, unterliegt wohl keinem Zweifel, ohne dabei an irgend eine hyperbolisch-mystische metabolische Kraft etc. zu denken. Chemische und morphologische Differenzirung sind ja ohne einander überhaupt nicht denkbar. Mit chemischer Umwandlung *mufs* Aenderung der Form und umgekehrt parallel gehen; es liegt im Begriff der atomistischen Theorie, die durch den Iso- und Dimorphismus so wesentlich unterstützt erscheint. Im Grofsen nennen wir diese Formänderung Krystallisation, Aenderung des Aggregatzustandes. Die *Form* der Hefenzelle mufs den Zersetzungsprocefs, d. h. den Act *chemischer Bewegung* durch die fortwährende *mechanische* der *Diffusion*, durch die *innige Mengung* der im *Zersetzungsact begriffenen Substanz* mit der *neu hinzutretenden* unendlich beschleunigen. Was ist dabei so besonders wunderbar? Mir erscheint dieses physikalische Experiment durch hohle Kugeln mit permeabeln Wänden nicht wunderbarer oder geheimnifsvoller als die Wirkung des Platinschwamms, in dessen Poren sich schweflige Säure und Sauerstoff, der letztere und Wasserstoff condensirt, vielfach berühren, und, so in unmittelbareren Contact gebracht, verbinden. Ist endlich erst eine Zelle mit Milchsäure getränkt, so geschieht die Aufnahme der Elemente des Wassers aus jedem zuströmenden Massendifferential eines Kohlehydrats (Zucker, Milchzucker), wie die des Alkohols mit Sauerstoff auf den mit Essig getränkten Holzspähnen des Essigbilders. Es fragt sich nur, wohin wir den *Angriffspunkt* dieser *Wirkungen* zu verlegen haben, was den *ersten Anstofs* zur Metamorphose

*) Poggendorff's Annalen Bd. LXVII S. 408; auf einem Malerpräparirsteine durch anhaltendes Präpariren gesprengte, zermalmte Hefenzellen bringen keine Gährung zu Wege, die mit derselben Quantität unversehrter Hefe sofort stürmisch eintritt.

(chemischen Bewegung) im Beginn des Processes gegeben? Dafs es Entzündung gewesen, wird durch die Formproducte des pathologischen Processes (Exsudatzellen) erwiesen. *Was* aber diese Entzündung, *was* die Umwandlung des ersten Zuckeratoms in Milchsäure veranlafst, ist damit nicht erklärt. Dafs die psychische Alteration das Causalmoment geboten, geht aus dem Vorhergehenden zur Evidenz hervor; über den Connex derselben mit der materiellen Diathese aber, sey er direct oder indirect, durch's Nervensystem vermittelt, darüber möchte ich mich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Erkenntnifs der Wechselwirkung zwischen Geist und Materie jedes Urtheils, selbst jeder Hypothese enthalten.

Zusammensetzung des Theobromins und einiger seiner Verbindungen;

von *K. E. Glasson.*

Die Untersuchungen von Mulder und Jobst haben die Identität des Caffeïns und des Theïns festgestellt, der letztere zeigte ferner, dafs das Guaranin mit dem Caffeïn gleiche Zusammensetzung hat.

Das merkwürdige Vorkommen des Caffeïns in drei so verschiedenen Pflanzenfamilien führte Woskresensky auf die Entdeckung eines eigenthümlichen Körpers in Cacaobohnen, welchen er mit dem Namen *Theobromin* bezeichnet hat.

Das Theobromin wird aus den Cacaobohnen (Theobroma cacao), wie sie im Handel vorkommen, erhalten, indem man sie mit kochendem Wasser auszieht und den wässerigen Auszug durch Leinwand laufen läfst. Eine vorsichtig zugesetzte Auflösung

von essigsaurem Bleioxyd erzeugt eine starke Fällung; die klare, von dem Niederschlag abfiltrirte und von überschüssigem Blei befreite Flüssigkeit wird bis zur Trockene abgedampft. Der Rückstand, welcher noch färbende Stoffe enthält, wird mit kochendem Alkohol behandelt, aus welchem beim Erkalten das Theobromin als weifses, schwachröthliches, krystallinisches Pulver sich absetzt; durch mehrmaliges Umkrystalliren wird es vollkommen rein erhalten.

Es ist von schwach bitterem Geschmack, wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz entwickelt sich der Geschmack nur langsam und hat wenig Intensität. An der Luft und bei 100° verändert sich das Theobromin nicht; bei 250° fängt es an braun zu werden und in höberer Temperatur verflüchtigt es sich, unter Hinterlassung von etwas Kohle und unter Bildung eines krystallinischen Sublimats.

Das Theobromin ist wenig auflöslich in heifsem Wasser. In Alkohol und Aether ist es noch weniger löslich. Mit Barytwasser gekocht, löst es sich vollkommen auf, scheinbar ohne Zersetzung; es wurde dabei keine Ammoniakentwickelung wahrgenommen, allein beim Erkalten verwandelt sich die Lösung in eine weifse Gallerte.

Nach Woskresensky bildet das Theobromin mit Gerbsäure eine Verbindung, die sich in einem Ueberschufs von Säure in Alkohol und selbst in heifsem Wasser auflöst. Er hat auch gezeigt, dafs eine wässerige Theobrominlösung mit verdünnter Auflösung von Quecksilberchlorid einen weifsen krystallinischen, schwer in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag erzeugt.

Woskresensky hat das von ihm dargestellte Theobromin analysirt und daraus eine empirische Formel berechnet.

Die vorliegende Arbeit, unter gütiger Leitung des Hrn. Prof. Will im Laboratorium zu Giefsen ausgeführt, wurde in der Absicht unternommen, das Atomgewicht des Theobromins festzustellen.

Das Theobromin, welches das Material zur nachstehenden Untersuchung abgab, war von Hrn. Medicinalrath E. Merck aus Darmstadt bezogen. Es war weifs, krystallinisch, nach dem Verbrennen auf dem Platinblech hinterliefs es einen feuerbeständigen Rückstand, was mich bewog, eine Methode zur Darstellung des reinen Theobromins aufzusuchen.

Behandelt man die krystallisirte salzsaure Verbindung mit verdünntem Ammoniak, so läfst sich dadurch das Theobromin vollkommen ausscheiden; mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, wurde es auf Platinblech verbrannt, ohne eine Spur zu hinterlassen; auch war es vollkommen frei von Salzsäure.

Dieses so dargestellte Theobromin wurde bei 100° getrocknet und der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen.

I. 0,4799 Grm. gaben 0,8301 Grm. Kohlensäure und 0,2053 Grm. Wasser.

II. 0,2415 Grm. gaben nach der von Will und Varrentrapp beschriebenen Methode 1,2036 Grm. Platinsalmiak = 31,30 pC. Stickstoff; an metallischem Platin wurde hieraus erhalten : 0,5315 = 31,23 pC. Stickstoff.

III. Die qualitative Methode der Stickstoffbestimmung lieferte ein Gasvolum = 2173, worin 488 Vol. Stickgas auf 1685 Vol. Kohlensäure enthalten waren, also 1 Vol. des ersteren auf 3,5 Vol. des letzteren.

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich für die Zusammensetzung des Theobromins in 100 Theilen :

	I.	II.	W. hat gefunden		
Kohlenstoff	47,13	47,13	47,21	46,97	46,71
Wasserstoff	4,60	„	4,53	4,61	4,52
Stickstoff	31,23	31,32	35,38	„	„
Sauerstoff	17,04	„	„	„	„

Die Zahlen von Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmen mit den von W. gefundenen vollkommen überein; der Stickstoffgehalt wurde von ihm zu hoch erhalten.

Mit Zugrundelegung der unten angeführten Bestimmungen des Atomgewichts, aus den Silber- und Platinverbindungen, berechnet sich für das Theobromin die nachstehende Formel :

			in 100 Theilen
14	Aeq. Kohlenstoff	1050	46,67
8	„ Wasserstoff	100	4,44
4	„ Stickstoff	700	31,11
4	„ Sauerstoff	400	17,78
1	„ Theobromin	2250	100,00.

Verbindungen des Theobromins.

Theobromin und Salzsäure. — Das Theobromin löst sich leicht in concentrirter Salzsäure auf, beim Erkalten krystallisirt die salzsaure Verbindung. Dieses Salz zersetzt sich mit Wasser, indem sich eine basische Verbindung ausscheidet, bei 100° getrocknet, verliert sie den ganzen Gehalt an Salzsäure.

0,3956 Grm. der salzsauren Verbindung, über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet, gaben 0,2600 Grm. Chlorsilber = 16,17 pC. Chlor.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden
1	Aeq. Theobromin	2250	83,17	83,37
1	„ Salzsäure	455,5	16,83	16,71
1	„ salzsaures Theobromin	2705,5	100,00	100,00

= C_{14} H_8 N_4 O_4, HCl.

Theobromin und Salpetersäure. — Löst man Theobromin in Salpetersäure unter schwacher Erwärmung und läfst die klare saure Lösung erkalten, so krystallisirt dieses Salz nach langem Stehen in schiefen rhombischen Säulen aus. Diese Verbindung ist gleich dem salzsauren Salze leicht zersetzbar durch Wasser und verliert schon bei 100° C. die Salpetersäure.

0,5015 Grm. der salpetersauren Verbindung in luftleerem Raum über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit kohlensaurem

Baryt digerirt, 0,2474 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1146 Salpetersäure oder = 22,87 pC.

Diefs entspricht :

		berechnet	gefunden
1 Aeq. Theobromin	2362,5	77,78	77,13
1 » Salpetersäure	67,5	22,22	22,87
	3037,5	100,00	100,00

$= C_{14}\ H_8\ N_4\ O_4 + NO_5,\ HO.$

Theobromin und salpetersaures Silberoxyd. — Setzt man zu einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Theobromin salpetersaures Silberoxyd, so krystallisirt nach kurzer Zeit die Silberverbindung in silberweifsen glänzenden Nadeln heraus. Dieses Salz zeichnet sich durch aufserordentliche Schwerlöslichkeit aus und kann als treffliches Reagenz auf das Theobromin dienen. Bei 100° C. ist der Verlust kaum merkbar, wird die Hitze gesteigert, so schmilzt er unter Ausstofsung von rothen Dämpfen der salpetrichen Säure; beim anhaltenden Glühen, unter Luftzutritt, bleibt das Silber metallisch glänzend zurück, welches in Salpetersäure sich vollkommen auflöst.

I. 0,4330 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3766 Grm. Kohlensäure und 0,0965 Grm. Wasser.

II. 0,2425 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0737 Grm. metallisches Silber = 30,40 pC.

III. 0,2260 Grm. gaben 0,0694 Grm. metallisches Silber = 30,75 pC.

IV. Die qualitative Methode der Stickstoffbestimmung lieferte ein Gasvolum = 1571, worin 415 Vol. Stickgas auf 1156 Vol. Kohlensäure enthalten waren, also 1 Vol. der ersteren auf 2,8 Vol. der letzteren.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden		
				I.	II.	III.
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	24,00	23,71	23,71	„
8 „	Wasserstoff	100	2,28	2,47	„	„
5 „	Stickstoff	875	20,00	„	19,76	„
9 „	Sauerstoff	900	20,58	„	„	„
1 „	Silberoxyd	1450	33,14	32,67	„	33,02
		4375	100,00.			

$= C_{14}.H_8\ N_4\ O_4 + AgO\ NO_5$.

Theobromin und Platinchlorid. — Bringt man zur salzsauren Lösung des Theobromins Platinchlorid, so bildet sich eine Doppeltverbindung von salzsaurem Theobromin + Platinchlorid und Wasser. Diese Verbindung krystallisirt in schönen monoklinometrischen Prismen mit Combinationsflächen von ∞ P . o P.

Das Platinsalz verwittert nach längerem Liegen an der Luft; bei 100° getrocknet, verliert es den ganzen Gehalt an Krystallwasser; bei höherer Temperatur zersetzt es sich und beim Glühen unter Luftzutritt bleibt das Platin silberweifs zurück.

I. 0,6860 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben nach dem Glühen 0,1750 Grm. metallisches Platin = 25,51 pC.

II. 0,8720 Grm. gaben 0,2210 Grm. Platin = 25,34 pC.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden	
1 Aeq.	salzsaures Theobromin	2705,5	56,09	56,16	56,45
1 „	Platinchlorid	2119,0	43,91	43,84	43,55
		4824,5	100,00	100,00	100,00

$= C_{14}\ H_8\ N_4\ O_4,\ HCl + PtCl_2$.

0,7103 Grm. des krystallirten Salzes zwischen Fliefspapier

scharf getrocknet, verloren bei 100° 0,0620 Grm. Wasser = 8,73 pC.

		berechnet	gefunden
1 Aeq. salzs. Theobr. + Platinchlorid	4824,5	91,47	91,27
4 » Krystallwasser	450,0	8,53	8,73
	5274,50	100,00	100,00

= C_{14} H_8 N_4 O_4, HCl + $PtCl_2$, 4 aq.

Nach der Feststellung des Atomgewichts des *Theobromins* ergiebt sich durch Vergleichung sein einfaches Verhältnifs zum Caffeïn:

1 Aeq. Caffeïn = C_{16} H_{10} N_4 O_4 (Stenhouse*))
1 » Theobromin = C_{14} H_8 N_4 O_4
C_2 H_2.

Das Caffeïn unterscheidet sich also vom Theobromin durch C_2 H_2, welche es mehr enthält.

Zersetzung des Theobromins bei Behandlung mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure.

Bringt man das Theobromin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in eine Retorte und erhitzt diese Mischung, so fängt es an sich unter Entwickelung von Kohlensäure zu zersetzen; diese Zersetzung einmal eingeleitet, geht dann von selbst fort. Ich bemerkte hier, dafs man mit dem Zusetzen von Bleihyperoxyd äufserst vorsichtig seyn mufs, denn es kommt hier Alles darauf an, eine unvollkommene Oxydation zu bewirken; wird aber Bleihyperoxyd im Ueberschufs angewendet, oder die Mischung

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVI S. 229.

längere Zeit und stark erhitzt, so zersetzt sich der neugebildete Körper vollkommen und man beobachtet keine von den nachstehenden Erscheinungen. Nach vollendeter Reaction ist die von schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit klar und farblos, schwach sauer; mit Aetzkali erhitzt, entwickelt sie Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, folgt eine Ausscheidung von *Schwefel*, sie färbt die Haut purpurroth; mit gebrannter Magnesia versetzt, färbt sie sich sogleich *indigblau;* ein Ueberschufs von Magnesia zerstört die schöne blaue Farbe, allein man kann sie durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure wieder herstellen. Dampft man die mit Ueberschufs von Magnesia versetzte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockene ein, so färbt sie sich unter Ammoniakentwickelung schwach roth; mit kochendem Alkohol behandelt, läfst sich dieser Körper leicht ausziehen, aus der alkoholischen Lösung krystallisirt er in rhombischen Prismen aus. Die Krystalle sind farblos, schwach sauer, leicht löslich in Alkohol, gehen weder mit Platinchlorid, noch mit salpetersaurem Silberoxyd, oder mit Quecksilberchlorid Verbindungen ein.

Ich bin aus Mangel an Material nicht im Stande gewesen, diesen Körper näher zu untersuchen, mufs aber hier bemerken, dafs das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und die purpurrothe Färbung der Haut auf eine Aehnlichkeit mit dem *Alloxan* hindeuten.

Binnen kurzer Zeit hoffe ich, diesen interessanten Körper einer genaueren Untersuchung unterwerfen zu können.

Analyse der Wallnufsasche (Juglans regia);

von *Demselben.*

In 100 Theilen reiner Asche, nach Abzug von Sand und Kohle, sind enthalten:

Kali	27,12
Kalk	19,98
Magnesia	7,72
Eisenoxyd	0,73
Phosphorsäure . .	35,61
Schwefelsaurer Kalk	3,88
Chlorkalium . . .	0,80
Kohlensäure . . .	2,93
Kieselerde	1,13
	100,00.

Die Wallnüsse gaben beim Einäschern 0,667 pC. feuerbeständigen Rückstand.

Ueber eine aus rohem Weinstein entstehende, eigenthümliche Säure;

von *J. Nickles.*

(Revue scientifique et industrielle du Docteur Quesneville).

Vor längerer Zeit entdeckte Nöllner *) eine neue Säure, die sich aus rohem Weinstein gebildet hatte und nannte sie,

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII S. 299.

wegen gewisser Aehnlichkeit mit Essigsäure, Pseudo-Essigsäure. Sie bildet sich zuweilen, wenn man eine Auflösung von weinsaurem Kalk, so wie er nach der gewöhnlichen Methode aus dem rohen Weinstein erhalten wird, in der Sommerwärme verdampfen läfst. Es entwickelt sich Kohlensäure und im Rückstand findet man die neue Säure, die zwar mit Essigsäure grofse Aehnlichkeit zeigt, aber sich durch ihr Atomgewicht und die Salze, welche sie mit Natron, Bleioxyd und Silberoxyd bildet, davon unterscheidet.

Eine einfache Prüfung führte Berzelius*) zu der Ansicht, dafs sie ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure ist.

In der That sah Berzelius, dafs beim Schütteln mit Aether sich darin eine Säure löste, die mit Buttersäure alle Eigenschaften gemein hatte; das ungelöste gab nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt an kochenden absoluten Alkohol neue Mengen von buttersaurem Baryt und einen Rückstand von essigsaurem Baryt. Die von Berzelius untersuchte Säure hatte daher schon eine Umänderung erlitten, was durch Kochen, oder langes Aussetzen an die Luft, wie bei anderen Säuren, Statt gefunden haben mochte.

Um diesen Umstand zu untersuchen, untersuchte ich eine Probe, welche ich der Güte des Hrn. Nöllner verdankte, aber auch diese Säure hatte schon dieselbe Umänderung erlitten. Sie bildete nicht mehr, wie früher, ein in Octaëdern krystallisirendes Bleisalz und durch Chlorcalcium schied sich eine Schichte Buttersäure ab, während Essigsäure in Lösung blieb. Es handelte sich nun nur noch darum, durch die Analyse die Angabe von Berzelius zu bestätigen, und ich benutzte hierzu die Silbersalze. Die durch kohlensaures Ammoniak gesättigte Säure wurde kochend mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, filtrirt und

---

*) Berzelius Jahresbericht 1843.

zur Krystallisation hingestellt. Nach einer Stunde hatten sich prächtige Nadeln von essigsaurem Silberoxyd ausgeschieden. Die Mutterlauge lieferte eine neue, der ersten ähnliche Krystallisation, worauf schöne dendritische Krystalle folgten. Im leeren Raum getrocknet, gaben letztere von :

0,399 Grm. Substanz 0,222 Grm. Silber.

0,372 Grm. Substanz 0,334 Grm. Kohlensäure und 0,1269 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C_8	24,61	24,48
H_7	3,58	3,87
O_3	12,35	11,89
AgO	59,46	59,76
	100,00	100,00.

Es war diefs demnach buttersaures Silberoxyd. Von den ersten Krystallen gaben :

0,430 Grm. Substanz 0,278 Grm. Silber.

0,685 Grm. Substanz 0,360 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C_4	14,37	14,32
H_3	1,79	1,81
O_3	14,37	14,43
AgO	69,46	69,44
	100,00	100,00.

Dieses letzte Salz ist daher essigsaures Silberoxyd. Vereinigt, besitzen beide Säuren Eigenschaften, die bis jetzt noch nicht bemerkt wurden. So wird die Buttersäure, mit Essigsäure gemischt, nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt; so fällte die von Nöllner erhaltene Probe selbst nicht das dreibasisch-essigsaure Bleioxyd. Sättigt man ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure mit Bleioxyd und bringt einen Ueberschufs von Ammoniak hinzu, so

bilden sich nach kurzer Zeit kleine, rosenrothe Nadeln, von einem in Wasser durch essigsaures Salz löslichen, basisch-buttersaurem Bleioxyd. Dieses Gemenge von buttersaurem und essigsaurem Bleioxyd giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag, der sich beim Bewegen der Flüssigkeit wieder auflöst und erst bei einem Ueberschufs von Chlorbarium ungelöst bleibt. Beide Bleisalze zeigen jedes für sich dieselbe Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade, und beide geben nach einiger Zeit einen Absatz von Chlorblei.

Ich beschäftigte mich hierauf mit der Untersuchung einer anderen Säure von demselben Ursprung, welche ich der Güte des Hrn. Prof. v. Liebig verdanke, der sie, mit Bleioxyd verbunden, von Hrn. Nöllner erhalten hatte.

Zersetzt man dieses Salz durch Schwefelsäure und destillirt, so erhält man eine Säure, die mit Baryt ein in schönen Prismen mit rhombischer Basis krystallisirendes Salz giebt, und aufserdem kleine weifse Warzen, die nichts anderes als essigsaurer Baryt sind, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Diese eigenthümliche Säure wird durch Zersetzung ihres Natronsalzes mit Phosphorsäure rein erhalten; sie begiebt sich in diesem Falle als ölige Schichte auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt ist bei 140° C. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird sie in der Wärme, unter Entwickelung von schwefliger Säure, leicht zersetzt. Ihr Geruch erinnert an Schweifs; mit Kali und arseniger Säure destillirt, giebt sie Alkarsin. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs Essigsäure und Buttersäure, unter noch unbekannten Verhältnissen, sich in der Art vereinigen, dafs sie eine einzige Säure bilden, welche charakteristische, von beiden einzelnen verschiedene Eigenschaften besitzt; ich werde sie *Butteressigsäure* nennen. Die Krystalle des Barytsalzes sind in heifsem Wasser sehr leicht löslich, aber nur wenig in absolutem Alkohol. Sie verändern sich nicht beim Aufbewahren, entwickeln aber dabei einen Geruch nach ranziger Butter.

Bei 100° verliert das Barytsalz 3,25 pC. Wasser, bei 200° schmilzt es und verliert weitere 2,80 pC.

0,663 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,545 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,640 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,446 Grm. kohlensauren Baryt.

0,686 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,563 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,451 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,4266 Grm. Kohlensäure.

1,1476 Grm. getrocknete Substanz gaben 1,059 Grm. Kohlensäure und 0,370 Grm. Wasser.

0,769 Grm. Substanz gaben 0,728 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_8\ H_5\ O_3,\ BaO,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	25,41	25,81	25,17	25,88
Wasserstoff	3,52	„	3,57	3,58
Sauertoff	16,97	„	17,12	16,45
Baryt	54,10	„	54,14	54,14
	100,00		100,00	100,00.

Die Krystalle enthalten ein Atom Wasser.

Bei der trocknen Destillation giebt dieses Salz einen ölartigen, nicht sauren Körper, den ich in zu geringer Menge erhielt, um zu entscheiden, ob er das Aceton der Butteressigsäure, oder ein Gemenge von Aceton und Butyron ist.

Aus dem Barytsalz wurden die übrigen Salze der Säure dargestellt. Das Kali und Natronsalz sind zerfliefslich; das Zinksalz ist in Wasser löslich, wird aber beim Kochen zersetzt.

Das Kalksalz bildet seidenartige, an der Luft efflorescirende Fasern und ist in Wasser löslich.

Von diesem Salze gaben :

0,412 Grm. 0,309 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,210 Grm. 0,3009 Grm. Kohlensäure und 110 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C_6	38,72	38,95
H_5	5,37	5,80
O_3	25,79	25,03
CaO	30,12	30,22
	100,00	100,00.

Das butter-essigsaure Silberoxyd krystallisirt in Dendriten, die am Licht leicht geändert werden.

0,332 Grm. Substanz gaben 0,198 Grm. Silber.

0,253 Grm. Substanz gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C_6	19,88	19,16
H_5	2,74	3,35
O_3	13,30	13,24
AgO	64,08	64,05
	100,00	100,00.

Das Kupfersalz krystallisirt in schiefen Prismen; es ist leicht löslich in Alkohol, aber nur wenig in Wasser; setzt man aber Essigsäure zu, so löst es sich auf und es zeigt sich die den butter-essigsauren Salzen eigenthümliche Bewegung. Bei 100° in einem trockenen Luftstrom erhitzt, verliert es Wasser, und bei 150° einen Theil seiner Säure. Die Producte dieser trockenen Destillation sind : eine riechende Flüssigkeit, die aus Butteressigsäure und einem ölartigen, in Wasser unlöslichen Oel besteht; ferner Kohlensäure und Kohlenwasserstoff; im Rückstand bleibt Kupfer und Kohle. Bei zweimaliger Wiederholung des

Versuchs konnte ich nie das weifse krystallinische Kupfersalz bemerken, das sich unter gleichen Umständen bei dem essigsauren und buttersauren Kupferoxyd in der Wölbung der Retorte absetzt. Die Säure ätherificirt sich leicht mit Alkohol und Schwefelsäure und giebt ein nach Früchten riechendes Product.

Bringt man Ammoniak zu butter-essigsaurem Bleioxyd, so bilden sich bald auf dem Boden des Gefäfses kleine rosenfarbige Nadeln, die denen gleichen, welche man auf dieselbe Weise aus einem Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Bleioxyd erhält. Bei mehreren Analysen erhielt ich kein genügendes Resultat, sondern immer weniger Kohlenstoff als der Buttersäure und mehr als der Butteressigsäure entspricht.

Ich habe früher erwähnt, dafs ein Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Baryt eine grofse Menge von Chlorblei auflösen kann, ohne eine bestimmte Verbindung zu bilden. Giefst man aber Chlorbarium in eine concentrirte Auflösung von butter-essigsaurem Bleioxyd, so erhält man anfangs einen reichlichen Niederschlag, der beim Bewegen sich wieder auflöst. Fährt man aber fort so lange zuzugiefsen, bis der Niederschlag sich nicht mehr löst, filtrirt dann und läfst freiwillig verdunsten, so setzt sich zuerst Chlorblei ab und dann prächtige Krystalle, die quadratische Prismen zu seyn scheinen. Sie lösen sich leicht in Wasser und erzeugen an der Oberfläche die diesen Salzen eigenthümliche Bewegung. Durch Reactionen findet man Chlor, Blei und Barium.

Bei 100° verliert dieses Salz 2,59 pC. Wasser, es enthält Blei und Barium zu gleichen Aequivalenten, ersteres in zwei Zuständen, da beim Glühen sich Bleioxyd und Chlorblei bildet.

Nach mehreren Krystallisationen setzen die Mutterlaugen des butter-essigsauren Baryts kleine weifse Warzen ab, die an der Luft sich nicht ändern und in Wasser ohne Rotation sich leicht lösen; durch Reactionen findet man darin Essigsäure. Dieses

Salz enthält $2^1/_2$ At. Wasser, bei 100° C. verliert es 13,68 pC. Wasser, bei 160° weitere 2,65 pC. 0,754 Grm. an der Luft getrocknetes Salz gaben 0,591 Grm. schwefelsauren Baryt, daher nach Abzug des Wassers 60,60 pC. Baryt; der essigsaure Baryt enthält 60,82 pC. Baryt.

Es fragt sich nun, ob die Formel der Butteressigsäure nicht verdoppelt werden mufs, so dafs:

$$2\ (C_6\ H_6\ O_4) = C_4\ H_4\ O_4 + C_8\ H_8\ O_4.$$

In diesem Falle wäre die Säure zweibasisch; da sie aber ohne Veränderung flüchtig ist, was bei keiner zweibasischen Säure der Fall, so ist diese Annahme nicht wahrscheinlich. Aufserdem steigt mit dem Aequivalent einer Säure auch ihr Siedepunkt. Die Essigsäure siedet nun bei 118°, die Buttersäure bei 164°; es kann demnach die Säure $C_{12}\ H_{12}\ O_8$ nicht bei 140° sieden; nimmt man dagegen ihre Formel zu $C_6\ H_6\ O_4$, so gehört sie in die Reihe der Säuren $(CH)n\ O_4$, und ihr Siedepunkt stimmt mit dem dafür berechneten überein.

Ferner tritt bei der Gährung stets eine Spaltung zusammengesetzter Atome ein; es ist demnach nicht wahrscheinlich, dafs aus der Weinsäure mit 8 At. Kohlenstoff durch Gährung eine Säure mit 12 At. Kohlenstoff entsteht.

Die Formel $C_6\ H_6\ O_4$ ist dieselbe, wie die der Metacetonsäure, welche Gottlieb vor einiger Zeit aus Zucker, Stärke etc. durch Behandlung mit Kalihydrat, und Redtenbacher durch Gährung des Glycerins und Oxydation der Fette erhielt.

Beide Säuren zeigen indessen bedeutende Verschiedenheiten. So ist die Metacetonsäure in Wasser nur wenig löslich, während die Butteressigsäure sich darin in jedem Verhältnifs löst. Erstere bildet mit Natron und Silberoxyd Salze, die sich mit den essigsauren Salzen derselben Basen zu Doppelsalzen vereinigen; die butter-essigsauren Salze von Natron und Kali krystallisiren getrennt.

Ferner krystallisirt ein Gemenge von metacetonsaurem und essigsaurem Kupferoxyd und Kalk nicht, während die Gegenwart von Essigsäure die Krystallisation der butter-essigsauren Salze nicht hindert und der Baryt selbst ein gutes Mittel zur Trennung beider Säuren abgiebt.

Man könnte vielleicht annehmen, dafs die Butteressigsäure aus den Unreinigkeiten sich bildet, welche stets der rohe Weinstein enthält. Aber diese Meinung verliert jeden Werth, sobald man sich erinnert, dafs eine Lösung von krystallisirter Weinsäure oder Citronensäure nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge von Essigsäure enthält, welche Nöllner auch stets aus rohem Weinstein ohne Kalk erhielt.

Die reine Weinsäure kann demnach ohne Einwirkung von fremden Substanzen, die anders als Ferment wirken, Essigsäure liefern; es hindert demnach nichts, anzunehmen, dafs der Kalk die Reactionen in der Art ändert, dafs sich aus den Elementen der Weinsäure eine gewisse Menge Buttersäure bildet, die durch Vereinigung mit Essigsäure Butteressigsäure erzeugt.

Es liegt den Fabrikanten der Weinsäure nun ob, auf diese Metamorphosen aufmerksam zu seyn, welche auf drei verschiedene Arten Statt findet:

1) Die Weinsäure zerlegt sich in freiem Zustande, oder in der Verbindung mit Kali in Essigsäure und Kohlensäure.

2) Sie zerfällt in Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, wenn das Kali durch Kalk ersetzt wird.

3) Sie bildet Kohlensäure, Essigsäure und Butteressigsäure in noch zu bestimmenden Umständen.

Ueber die Natur der Tanninlösung, die bei der Extraction mit Aether erhalten wird;

von Dr. *Mohr*.

(Aus dem Commentar zur sechsten Auflage der preufs. Pharmacopoe).

Bekanntlich hat Pelouze einen rohen wasserhaltigen Aether zur Ausziehung der Gerbsäure oder des Tannins aus dem Grunde empfohlen *), weil dasselbe vorzugsweise in Wasser löslich sey, und weil der Aether nur die Mitausziehung der extractiven Farbstoffe verhindere. Es treten dabei zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten auf, die obere ist Aether mit wenig Tannin gemengt, die untere soll eine Auflösung von viel Tannin in Wasser seyn.

Die Ansicht über die Natur der syrupartigen Lösung der Gerbsäure, welche zuerst von Pelouze ausgesprochen wurde, und nachher in alle Lehrbücher der Pharmacie überging, ist nach meinen Versuchen nicht richtig. Nach derselben ist die Lösung der Gerbsäure vorzugsweise in Wasser bewerkstelligt, und beide Lösungen sollen sich aus dem Grunde nicht mit einander mengen lassen, weil die Gerbsäure das Wasser aus dem Aether herausgezogen hat und Wasser und Aether an sich geringe Affinität zu einander haben. Diese Ansicht scheint auch den Verfassern der Pharmacopoe vorgeschwebt zu haben, indem sie statt des rohen Aethers, den Pelouze anwendet, guten Aether mit $^1/_{10}$ Wasser geschüttelt, anzuwenden vorschreiben. Unterdessen verhält sich die Sache doch ganz anders, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

---

*) Diese Annal. Bd. VII, S. 267 und Bd X, S. 147.

Wenn man in ganz wasserfreien Aether von 0,725 specifischem Gewicht reines Tannin einträgt, so löst es sich nach einiger Zeit zu einer syrupartigen Flüssigkeit auf, die sich mit dem übrigen Aether nicht vermischt und nach dem Umschütteln sich wieder absetzt. Bringt man immer mehr Tannin ein, so nimmt die syrupartige Schicht immer mehr zu, und zuletzt wird die ganze Aethermenge in diesen Syrup verwandelt, so dafs nicht ein Tropfen mehr darauf steht. Da hier gar kein Wasser im Spiele war, da ferner der ganze Aether in die dicke Lösung überging, so ist einleuchtend, dafs die syrupartige Flüssigkeit eine Lösung von Tannin in Aether und nicht in Wasser ist.

Fügt man noch mehr Tannin hinzu, so bleibt es als Pulver auf dem Boden liegen und die durchsichtige syrupartige Lösung des Tannins steht darüber.

Von dieser gesättigten Lösung hinterliefsen 1,58 Grm. 0,735 Grm. trockenes Tannin oder 46½ pC. In einem anderen Versuche gaben 2,08 Grm. der Lösung 1,17 Grm. Tannin oder 56,2 pC. Es ist in der That sonderbar, dafs eine ätherische Tanninlösung sich nicht mit mehr Aether vermischen läfst, und gerade von dieser Anomalie ist Pelouze veranlafst worden, die weniger richtige Erklärung zu geben.

Giefst man zu der ätherischen Tanninlösung, auf der noch Aether schwimmt, etwas destillirtes Wasser und schüttelt tüchtig um, so setzen sich nach der Ruhe drei verschiedene Schichten ab. Die unterste ist Tannin in Wasser gelöst, die mittlere Tannin in Aether gelöst, die oberste ist Aether mit Farbestoff und etwas Tannin. Setzt man bei der Tanninbereitung zu viel Wasser zu, so gehen, besonders beim Pressen, ebenfalls drei verschiedene Liquida durch, von denen das mittlere das eigentlich brauchbare ist.

Setzt man zu einer Tanninlösung in Aether, worauf noch Aether steht, einige Tropfen Weingeist, so wird die ätherische

Lösung viel dünnflüssiger, und bei noch einigen Tropfen des Zusatzes von Weingeist vermischen sich beide Flüssigkeiten zu einem durchsichtigen, dünnen, filtrirbaren Liquidum, was beim Verdunsten schönes Tannin zurückläfst.

Man sieht hieraus den Nutzen ein, den man von einem kleinen Zusatze von Weingeist zum Aether ziehen kann. Die Dickflüssigkeit der ätherischen Tanninlösung ist ein mechanisches Hindernifs ihrer Trennung von dem Pulver der Galläpfel. Durch einen kleinen Zusatz von Weingeist und Aether wird die Lösung dünnflüssig und rinnt mit Leichtigkeit ab.

Der Zusatz von Wasser, den die Pharmacopoe vorschreibt, bleibt ganz in den Galläpfeln stecken, schwellt sie an und macht sie weniger durchdringlich für die Flüssigkeit. Ein Zusatz von Weingeist schwellt die Galläpfel nicht an und macht die Tanninlösung dünner, als sie ohne diefs wäre. Ein dieserhalb angestellter Versuch hat die besten Resultate gegeben.

Das mit Aether ausgezogene Tannin ist auch im trockenen Zustande ganz in Weingeist löslich.

Zieht man hingegen Galläpfel mit reinem Weingeist von 90 pC. aus und vermischt die Lösung mit Aether, so schlägt sich ein flockiger Stoff nieder, während sich das Tannin auflöst. Trocknet man den weingeistigen Auszug der Galläpfel ganz aus, so löst er sich nicht vollständig in Aether auf, sondern es scheidet sich ein weifser, flockiger Körper aus. Es geht hieraus hervor, dafs der Weingeist allein aufser dem Tannin noch andere Stoffe auflöst und allein zur Darstellung des Tannins nicht angewendet werden kann.

Löst man reines Tannin in destillirtem Wasser auf und läfst die Lösung auf einem Uhrglase verdampfen, so erhält man das Tannin ebenso farblos wieder, als man es aufgelöst hatte.

Behandelt man dagegen die Galläpfel mit destillirtem Wasser, so erhält man eine stark gefärbte Lösung von Gerbesäure. Der

vorhergehende Versuch beweist, dafs die Farbestoffe sich nicht durch die Einwirkung des Wassers und der Luft auf das Tannin bilden, sondern dafs sie in den Galläpfeln fertig gebildet sind.

Die concentrirte syrupartige Lösung des Tannins in Aether trocknet an der Luft sehr langsam aus. Sie überzieht sich äufserlich mit einer Kruste von trockenem Tannin und bleibt innen noch lange klebrig und schmierig. Einige Tropfen dieser Lösung, auf einer Glastafel aufgefangen, rochen noch nach drei Tagen, wenn man sie zerdrückte, durchdringend nach Aether und blähten sich, auf eine warme Stelle eines Ofens gesetzt, schwammartig auf. Es geht hieraus hervor, dafs das Tannin in Aether gelöst ist.

Da die Gegenwart von etwas Weingeist im Aether die Vermischung der ätherischen Tanninlösung und des unverbundenen Aethers bewirkte, so war einleuchtend, dafs ein Zusatz von Weingeist zum Aether von diesem letzteren eine grofse Ersparnifs herbeiführen müsse, weil nun aller Aether zur Lösung des Tannins gebraucht werden würde. In der That stellte sich auch dieses Resultat heraus. Es wurden 2 Unzen Galläpfelpulver in ein Arzneiglas mit abgesprengtem Boden gebracht, nachdem der Hals mit einem Stopfen verschlossen worden und ein Baumwollenpfropf in den Hals geklemmt war. Es wurde ein Gemenge von 4 Vol. Aether und 1 Vol. Weingeist (zu 90 pC.) aufgegossen, von welchem Gemenge überhaupt 3½ Unzen (gemessen) gebraucht wurden, um die Galläpfel vollkommen einzuteichen und noch eine ansehnliche Menge abrinnen zu lassen. Nachdem die Flüssigkeit einen Tag lang eingewirkt hatte, wurde der Pfropf gezogen und abrinnen gelassen. Die tropfenweise gerinnende Flüssigkeit war syrupartig dick, doch etwas dünnflüssiger, als wenn reiner Aether angewendet wurde. Sie hatte eine lichtgelbe, grünliche Farbe und gab ein sehr schönes Tannin. Kein Tropfen von Aether hatte sich darüber im dünnflüssigen Zustande abgelagert, sondern er war alle verbunden.

Um nun die Sache noch etwas weiter zu treiben, wurde ein Gemenge von gleichen Mafstheilen reinem Aether und 90procentigem Weingeist angewendet.

Auf 2 Unzen Galläpfel wurden 3 Unzen dieses Gemenges dem Mafse nach aufgegossen und 24 Stunden maceriren gelassen.

Ueber Nacht liefen 1 Unze 3 Drachmen eines syrupartigen Liquidums ab, was in Farbe und Consistenz sich gar nicht von demjenigen unterschied, wobei nur 1/4 Weingeist vom Aether angewendet war. Von diesem Liquidum gaben 1,935 Grm., auf einem Uhrglase scharf ausgetrocknet, 0,900 Grm. Tannin oder 46,5 pC. Obige 1 Unze und 3 Drachmen (660 Grane) enthielten also 307 Grane Tannin.

Am zweiten Tage wurden nochmals zwei Unzen desselben Gemenges aus gleichen Volumtheilen Weingeist und Aether aufgegossen und sogleich deplaciren gelassen. Nach vier Stunden waren 1 Unze 6 Drachmen 46 Grane (886 Grane) abgelaufen. Von diesen gaben 2,25 Grm. 0,620 Grm. Tannin oder 27,55 pC. Obige 886 Grane enthielten also 244 Grane Tannin. Aus 2 Unzen (960 Grane) Galläpfeln sind demnach durch Deplaciren, mit Anwendung von 5 Unzen Mafs eines Gemenges von gleichen Mafstheilen Weingeist und Aether, 551 Grane reines Tannin oder 57,4 pC. von dem Gewichte der Galläpfel, erhalten worden.

Aus den Lösungen kann man durch Destillation noch einen Theil des Aethers und Weingeistes wieder gewinnen. Bei dem geringen Werthe der Galläpfel mochte es nicht der Mühe lohnen, die Ausziehung noch weiter zu treiben, indem der Verlust an Aether den Gewinn, den man an Tannin noch machen könnte, übersteigen würde. Zum Ueberflusse habe ich noch einen dritten Aufgufs von 2 Unzen des Gemenges gemacht. Es liefen 1 Unze 5 Drachmen 46 Grane (826 Grane) einer Flüssigkeit ab, von der 1,88 Grm. 0,323 Grm. Tannin hinterliefsen. Diese Flüssigkeit enthielt also 17,2 pC. und die 826 Grane im Ganzen 142 Grane Tannin.

Addiren wir diese zu der obigen Menge, so haben wir aus 2 Unzen Galläpfel 693 Grane Tannin oder 72,2 pC. erhalten, und noch waren sie nicht ganz erschöpft. Bei einem solchen Reichthum an Substanz sollte man fast vermuthen, dafs man das rohe Pulver der Galläpfel medicinisch mit Erfolg werde anwenden können. Die mit Aetherweingeist ziemlich erschöpften Galläpfel wurden nun noch mit reinem Wasser vollkommen erschöpft und dann getrocknet. Es blieben von den 2 Unzen nur $3\frac{1}{2}$ Drachmen trockene Substanz oder 21,88 pC. übrig, so dafs die löslichen Bestandtheile überhaupt 78,12 pC. betrugen.

Die von dem Gemenge aus gleichen Mafsen Weingeist und Aether erhaltenen Auszüge trüben sich bei Zusatz von viel Aether sehr unbedeutend, dagegen wurde kein Niederschlag abgesetzt, zum Beweise, dafs das Tannin nur höchst unbedeutende Spuren eines in Aether nicht löslichen Körpers enthalte.

Ich kann defshalb unbedenklich die Extraction des Tannins mit einem Gemenge von gleichen Raumtheilen Weingeist und Aether den Practikern empfehlen.

Die Tanninlösungen müssen, um die Substanz trocken zu erhalten, der Wärme ausgesetzt werden. Entweder verflüchtigt man die Aether- und Weingeistdämpfe in die freie Luft, oder man sucht sie durch Destillation zu gewinnen. Bei den kleinen Mengen dieses Körpers, die gebraucht werden, und bei der grofsen Concentration der erhaltenen Lösungen, die oft die Hälfte ihres Gewichts Tannin hinterlassen, ist die Wiedergewinnung des Aethers durch Destillation kaum zu empfehlen, besonders da man aus gewöhnlichen Destillationsgefäfsen das Tannin wegen seiner Zähigkeit im halbtrockenen Zustande nicht vollständig wieder würde gewinnen können, und also daran einen Verlust erleiden, der den Vortheil des wiedergewonnenen Aethers wieder aufheben würde. Ich habe mir, um die Destillation der vielen bei diesen Versuchen erhaltenen Flüssigkeiten bewerkstelligen zu können, auf eine weite Porcellanbüchse einen Helm

aus Weifsblech verfertigen lassen, und dadurch meinen Zweck gut erreicht. Die Büchse ist so weit, dafs man mit Spateln das Tannin vollständig herausholen kann.

Die Tanninflüssigkeit giefst man am besten dünn auf einen porcellanenen Teller und stellt diesen auf eine ziemlich heifse Stelle eines Heerdes. Die Masse bläht sich bimssteinartig auf, und erhält dadurch eine so lockere Consistenz, dafs das vollständige Austrocknen nun keine Schwierigkeiten mehr darbietet. Nach dem Erkalten ist das Tannin spröde und pulverisirbar.

Unter den Variationen über die Bereitung des Tannins ist im pharmaceutischen Interesse nur jene von Leconnet*) zu besprechen. Derselbe empfahl, die auf's Feinste gestofsenen Galläpfel nur mit so viel Aether zu befeuchten, als nothwendig ist, sie in einen Brei zu verwandeln, sie dann bedeckt 24 Stunden stehen zu lassen, und darauf durch dichtes Leinen auszupressen. Er erhielt dadurch jedesmal nur eine syrupartige Flüssigkeit. Hätte sich Leconnet die Frage gestellt, wo denn die grofse Menge des Aethers eigentlich hinkomme, wenn die Lösung des Tannins vorzugsweise durch Wasser Statt fände, so hätte ihm das wahre Verhältnifs der Sache nicht entgehen können. Er sagt nämlich ganz bestimmt, dafs er niemals zwei Schichten, wie bei der Verdrängungsmethode, erhalten habe. Wir können uns jetzt aus den obigen Versuchen genügend erklären, dafs die geringe Menge des angewendeten Aethers ganz in diese syrupartige Lösung verwandelt worden ist. Bei dieser Concentration der Lösung konnte sie nicht abrinnen, sondern mufste durch Gewalt aus dem Gefüge des Galläpfelpulvers verdrängt werden.

In der That giebt diese Methode eine reichliche Ausbeute, und ich habe nur das daran auszusetzen, dafs die ausgeprefsten Flüssigkeiten nicht ganz so klar sind, als die freiwillig abgelaufenen. Nur aus diesem Grunde habe ich der Auspressungs-

*) Annalen der Pharmacie Bd. XVIII S. 179.

methode, die sonst immer den Vorzug der Oeconomie für sich hat, in diesem Falle nicht den Vorrang gegeben und durch einen Zusatz von Weingeist das freiwillige Ablaufen zu erleichtern gesucht. Für eine Bereitung des Tannins im Grofsen möchte sich diese Methode, mit einem Zusatz von ¼ Weingeist zum Aether, sicherlich sehr gut eignen.

Das Tannin stellt eine schwach gelbliche, lockere, zerreibliche, glänzende, vollkommen amorphe Substanz dar. Es hat keinen Geruch, dagegen einen ungemein herben zusammenziehenden Geschmack, der bald in einen schwachen süfslichen Nachgeschmack übergeht. In der Hitze verkohlt es, und zwar ziemlich leicht, wefshalb man beim Austrocknen vorsichtig seyn mufs. Es verbrennt mit Flamme und hinterläfst keine Asche. Eine concentrirte Lösung desselben giebt mit mineralischen Säuren Niederschläge. Es ist vollkommen in Wasser, Weingeist und Aether, sowohl einzeln als in ihren Gemengen, löslich. Im Aether löst es sich zu einer syrupartigen Flüssigkeit, mit welcher sich der übrige Aether nicht mischt. Setzt man Wasser hinzu, so scheidet sich auch dieses als eine dritte untere Schichte ab. Setzt man hierzu Weingeist, so vereinigen sich alle drei Schichten zu einer homogenen.

Wäre das Tannin durch blofse Lösung in Weingeist dargestellt, so ist es nicht ganz in Aether löslich, oder seine concentrirte weingeistige Lösung wird durch Aether zum Theil gefällt. Diese letztere Probe liefse sich wohl bei einer Revision machen, während die erstere zu viel Zeit erfordert. Verfälschungen sind bei dem geringen Preise des Tannins, bei der Selbstdarstellung und der reichlichen Ausbeute nicht leicht vorauszusehen. Sie sind sicherlich leicht zu entdecken, da es kaum eine andere verbrennbare Substanz giebt, die zugleich in Aether, Weingeist und Wasser mit diesen besonderen Erscheinungen löslich ist.

Ueber das Selenmercaptan;

von *C. Siemens*.

Von Löwig ist ein Selenäthyl dargestellt worden. Er erhielt es durch Destillation der vermischten Auflösungen von Selenkalium und ätherschwefelsaurem Kali *). Eine Analyse davon ist nicht bekannt. Es war höchst wahrscheinlich, dafs es auch ein Selenmercaptan, ein Alkohol mit Selen an der Stelle von Sauerstoff oder Schwefel, geben müsse. Versuche hierüber sind auf meine Veranlassung von Hrn. Siemens angestellt worden, wodurch sich diese Vermuthung vollständig bestätigt hat.

Es wurde Kalium-Selenhydrat (KSe + HSe) bereitet durch Sättigen einer kaustischen Kalilauge mit Selenwasserstoffgas in einem Apparat, durch den zur Abhaltung der Luft gleichzeitig Wasserstoffgas hindurchgeleitet wurde. Die erhaltene Lösung von Selensalz, die bei Zutritt der Luft sogleich roth zu werden anfing, wurde möglichst rasch mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk vermischt und der Destillation unterworfen. Zuerst wurde Selenwasserstoff frei, dann destillirte mit dem Wasser ein gelbes, darin untersinkendes Liquidum in Menge über. Dieses Liquidum, welches sich durch einen furchtbar stinkenden Geruch auszeichnete, wurde vom Wasser getrennt, zur Entwässerung mit Chlorcalcium zusammengestellt und einer abermaligen, fractionirten Destillation unterworfen. Es wurde dadurch in zweierlei Flüssigkeiten getrennt, eine sehr flüchtige, leicht überdestillirende, und eine erst bei viel höherer Temperatur übergehende. Die erstere ist das Selenmercaptan, die zweite ist Selenäthyl.

---

*) Löwig's organische Chemie Bd. II S. 432.

Das *Selenmercaptan* ist ein farbloses, dünnes Liquidum von einem ähnlichen, höchst unangenehmen Geruch, wie der der Kakodylverbindungen. Es ist schwerer als Wasser, von dem es nicht aufgelöst wird. Sein Siedepunkt liegt weit unter 100°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer ganz eigenthümlichen, intensiv hellblau gefärbten Flamme und unter Verbreitung dicker weifser und rother Dämpfe von seleniger Säure und Selen. Mit Quecksilberoxyd vereinigt es sich, wie das Schwefelmercaptan, unter Zischen und Erhitzung zu einem gelben, leicht schmelzbaren Körper, der in heifsem Alkohol löslich ist und sich daraus amorph abscheidet. Eine Lösung von Selenmercaptan in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken gelben Niederschlag. Sein Gas, durch eine schwachglühende Glasröhre geleitet, wird unter Abscheidung von Selen vollständig zersetzt.

Bei dieser Analogie im Verhalten mit dem Schwefelmercaptan kann es keinem Zweifel unterworfen seyn, dafs das Selenmercaptan nach der Formel $C^4 H^6 Se^2$ zusammengesetzt ist. Hiernach mufs es 72,5 pC. Selen enthalten. Versuche, die Analyse davon durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chlor zu machen, mifslangen, weil es dadurch nicht vollständig oxydirbar zu seyn scheint. Ein Versuch mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkte Entzündung und Explosionen. Es wurde daher die Analyse auf die Weise gemacht, dafs es, abgewogen in einer kleinen Glaskugel, in Gasform langsam durch eine lange, abgewogene Glasröhre getrieben wurde, die an zwei Stellen mit kurzen Stücken von Kupferdraht ausgefüllt und hier bis zum schwachen Glühen erhitzt war. Das Mercaptangas wurde hierdurch, unter Bildung von sehr krystallinischem Selenkupfer, so vollständig zersetzt, dafs an dem offenen Ende nur der Geruch von Benzol bemerklich wurde. Dabei setzten sich nur Spuren von Kohle ab. 0,288 Grm. Selenmercaptan gaben auf diese Art 0,196 = 68,05 pC. Selen. Da es 72,5 hätte

geben müssen, so geht hieraus hervor, dafs es noch Einfach-Selenäthyl beigemischt enthielt, wie auch vorauszusehen war, da bei der kleinen Menge, die zur Verfügung stand, eine genauere Reinigung, z. B. durch Bindung an Quecksilber, nicht wohl möglich war. Wäre es Einfach-Selenäthyl, $= C^4 H^5 Se$, gewesen, so hätte es 57,7 pC. Selen, und wäre es Zweifach-Selenäthyl, $= C^4 H^5 Se^2$, gewesen, so hätte es 73 pC. Selen geben müssen.

Das oben erwähnte, minder flüchtige Liquidum, von dem das Selenmercaptan abdestillirt worden war, ist entweder ein Gemenge von diesem mit Zweifach-Selenäthyl, oder ein Gemenge von Einfach- und von Zweifach Selenäthyl. Es ist ein gelbes, in Wasser untersinkendes Liquidum von einem noch viel eckelhafteren und haftenderen Geruch als das Selenmercaptan. Es verbrennt auf dieselbe Art wie dieses. Quecksilberoxyd ist ohne Wirkung darauf. Durch glühendes Kupfer zersetzt, gaben 0,295 Grm. 0,188 Selen = 63,73 pC. *W.*

Ueber eine fette Substanz, von einem thierischen Körper herrührend;

von *William Gregory*, Dr. Med.,

Professor der Chemie an der Universität zu Edinburg.

Ein an einer Krankheit gestorbenes, fettes Schwein wurde vor fünfzehn Jahren an dem Abhang einer Höhe begraben. Der Boden war sehr feucht und ist vor einigen Monaten mit der hier üblichen Wasserableitung (Drains) versehen worden. Als man behufs der Ableitung die Stelle ausgrub, so fand man nur

eine kaum 1 Zoll dicke Schichte einer weifsen wachsähnlichen fetten Substanz, welche, am Boden des Grabes liegend, die Ueberreste des ganzen Schweins darstellte.

Diese Masse war äufserlich etwas braun und schmutzig, aber die fremden Verunreinigungen liefsen sich leicht abschaben und inwendig war sie fast farblos und krystallinisch, von Wachsconsistenz. Einige Stellen waren gelblich oder grünlichweifs.

In heifsem Alkohol, sowie in Aether und Kalilauge, löste sich die fette Masse leicht auf. Der Rückstand enthielt noch ein wenig von einem Fett, das in heifsem Alkohol sehr wenig löslich war, das aber, in einer Röhre erhitzt, keinen Acroleïngeruch lieferte und folglich kein Glyceryloxyd enthielt. Es war vielleicht Cholesterin, allein die Menge war zu klein, um darüber Gewifsheit zu erlangen. Der in Alkohol unlösliche Theil war sehr leicht und porös und bestand aus veränderter Thiersubstanz, welche, trocken erhitzt, ohne Ammoniakgeruch zersezt wurde. Das Ganze, in der Luft verbrannt, hinterliefs eine Asche, die aus kohlensaurem Kalk, *ohne Spuren von schwefelsauren Salzen, bestand.* Der Gehalt an festen Substanzen (Aschen) war gering und in verschiedenen Stücken nicht gleich, von 1,5 bis 3,5 pC.

Die heifse alkoholische Auflösung hatte beim Abkühlen ein Fett abgesetzt, das ungefähr $^1/_4$ vom Ganzen betrug. Dieses Fett war Stearinsäure und zwar fast absolut rein, da es bei 79° schmolz. Die alkoholische Auflösung von der Stearinsäure abfiltrirt, hinterliefs ein bei 46° schmelzendes, aus Margarinsäure und Oelsäure bestehendes Fett, woraus durch zweimalige Umkrystallisation Margarinsäure, die bei 60° schmolz, erhalten wurde. Die Margarinsäure und Oelsäure zusammen bildeten die übrigen $^3/_4$ der fetten Masse. Da die ganze Masse aus Fettsäuren bestand, so erklärt sich leicht ihre Eigenschaft, sich in erwärmter Kalilauge augenblicklich zu lösen.

Als Endresultat besteht diese Masse aus den gewöhnlichen Fettsäuren, ohne die geringste Spur von Glycerin oder Ammoniak, während die Asche nur kohlensauren Kalk enthält.

Das Merkwürdigste hierbei ist das gänzliche Verschwinden der Knochenerde; und es unterliegt keinem Zweifel, dafs das sich immer wieder erneuernde Wasser durch seinen Kohlensäuregehalt den schwefelsauren Kalk aufgelöst hat. Dasselbe Wasser hat auch das Glyceryloxyd der Fette, sowie das Fleisch des Thiers weggeschafft, und man dürfte kaum einen schöneren Beweis für die auflösende Kraft, welche das Kohlensäure enthaltende Regenwasser auf Knochenerde und thierische Stoffe ausübt, erwarten. Es ist wahrscheinlich, dafs alle Knochenerde viel früher aufgelöst wurde, als zu der Zeit, wo man den fetten Rückstand entdeckte, denn nach fünfzehn Jahren ist keine Spur von Knochenerde mehr übrig geblieben.

Aus obiger Thatsache läfst sich schliefsen, dafs wenn Kirchhöfe immer eine solche Stellung bekämen, dafs der Boden das Regenwasser rasch hindurchsickern liefse, die Knochenerde und der Stickstoff der Leichen keineswegs verloren gehen würden, sondern sich sehr bald in den unterliegenden Feldern absetzen und in die Pflanzen gelangen müfsten. Die nämlichen Leichen, in einem trockenen und sehr niedrig gelegenen Kirchhofe, würden ihre Knochenerde viel länger behalten und so einen wahren Verlust verursachen.

---

*) Seitdem obige Notiz geschrieben war, habe ich erfahren, dafs das Schwein dicht unten am Schweinstall begraben wurde, so dafs die Flüssigkeiten desselben, wie Harn u. s. w., sowie auch das Regenwasser, durch das todte Thier sickern konnten.

Ueber einen schwarzen humusartigen Körper, der auf der Oberfläche des Schottischen Sees, „Loch Dochart", am 22. November 1846, nach einem schwachen Erdbeben, erschien;

von *Demselben.*

In der Nacht vom 22. bis zum 23. Nov. 1846 bemerkte man in der Gegend von Comrie, Perthshire, wo solche Erscheinungen sehr häufig vorkommen, einen Erdstofs, der, obwohl schwach, doch stärker wie gewöhnlich war, und bis in Edinburgh auf der einen Seite, und Loch Dochart auf der andern fühlbar war. Am andern Morgen sah man auf dem Wasser des letztern Sees (Loch Dochart, Perthshire) eine schwarze Substanz schwimmen, die früher wohl, aber nie in solcher Menge beobachtet worden war. Wenn man diesen Körper mit etwas Wasser sammelte, glich er einer rein schwarzen Tinte. Briefe wurden damit geschrieben und man benutzte ihn selbst zum Putzen der Stiefel.

Eine kleine Probe wurde mir zur Untersuchung von Hrn. Place gegeben. Sie bestand aus Wasser, worin ein feines, rein schwarzes Pulver, gemengt mit einigen langen dünnen Fasern, suspendirt war, das sich beim Stehen absetzte. Auf einem Filtrum gesammelt, liefs das Pulver eine gefärbte Flüssigkeit durchlaufen, aber sowohl diese Flüssigkeit, wie das Waschwasser, nachdem man das Pulver damit gekocht hatte, hinterliefsen beim Abdampfen nur eine unwägbare Spur aufgelöster Substanz. Das getrocknete Pulver war rein schwarz und verbrannte, auf dem Platinblech erhitzt, sehr leicht und vollständig. Die Asche war ganz unbedeutend. Ich konnte im Pulver nur eine unwägbare Spur Stickstoff finden, und da die vorhandene

Quantität für eine Analyse hinreichend war, so machte ich damit eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,663 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 1,7505 Grm. Kohlensäure und 0,289 Grm. Wasser. Daher :

Kohlenstoff	76,712
Wasserstoff	4,706
Sauerstoff	18,582
	100,000.

Es ist nicht leicht, auf eine einzige Analyse eine Formel zu gründen. Die folgenden drei Formeln entsprechen ziemlich den gefundenen Zahlen :

	$C_{51} H_{19} O_9$	$C_{50} H_{19} O_9$	$C_{51} H_{18} O_9$	Gefunden
Kohlenstoff	77,078	76,726	77,272	76,712
Wasserstoff	4,785	4,859	4,612	4,706
Sauerstoff	18,137	18,415	18,116	18,582.

Die zweite Formel : $C_{50} H_{19} O_9$ dürfte sich in :

$$C_{40} H_9 O_9 + C_{10} H_{10}$$

zerlegen, und sie kommt auch den gefundenen Zahlen am nächsten, obwohl sie einen kleinen Ueberschufs an Wasserstoff zeigt. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und wurde in einem Strom von Sauerstoff vollendet.

Der Kohlenstoffgehalt dieses Productes, das wahrscheinlich aus vermodertem Torf (Peat) am Boden des Sees liegend, gebildet worden ist, ist sehr grofs, gröfser wie in jeder mir bekannten Humus- oder Moderanalyse, und beweist, dafs es ein Product einer weit vorgeschrittenen Vermoderung ist. Dieser Körper enthält selbst 10 pC. mehr Kohle wie die Braunkohlen.

Untersuchung eines arsenikhaltigen Pulvers aus dem Magen einer kranken Frau;

von *Demselben.*

Dieses Pulver ward mir von Hrn. Chirurgus Parker zu Exeter zur Untersuchung gegeben.

Die Kranke litt seit zwölf bis dreizehn Jahren an täglichen Erbrechen, so dafs sie die Nahrung fast immer von sich gab. Sie hatte früher an Apoplexia Paralysis, Epilepsia und Mania, in Folge einer Fehlgeburt gelitten und bekam ferner als Mittel gegen Neuralgia Arsenik, in der Form von arsenigsaurem Kali (liquor arsenicalis Pharm. Lond.), was sonderbarer Weise nebst Kalkwasser und Kuhmilch gegeben wurde. Diese Cur dauerte einige Monate, und wurde endlich wegen der schlimmen Wirkung des Arseniks im Frühling des Jahrs 1834 unterbrochen. Seit jener Zeit bekam die Kranke nie, in keiner Form, Arsenik. Sie litt aber wie gesagt, seitdem beständig an Magenschwäche und an täglichem, von Zeit zu Zeit blutigem Erbrechen von 1834 bis 1846. Während dieser Zeit hatte sie auch häufig einen wässerigen Ausschlag und klagte, besonders nach dem Vomitus, über die fürchterlichsten knoblauchartigen Rülpsen, sobald sie die geringste Spur Kochsalz zu sich nahm *).

Mai 1846 endlich kam bei dem gewöhnlichen Erbrechen etwas von dem zu untersuchenden Pulver aus dem Magen heraus. Dasselbe geschah später noch zweimal, und im Ganzen glaubt man, dafs etwa 60 Gran des Pulvers aus dem Magen der Kranken kamen.

---

*) Das einzige Mittel, was ihre Leiden etwas linderte, war das Aderlassen, und sie wurde in den zwölf bis dreizehn Jahr über 600 Mal zur Ader gelassen.

Seit dem Fortschaffen des Pulvers ist die Kranke viel besser geworden. Sie leidet nämlich jetzt kaum an Erbrechen und ist ebenso frei von dem knoblauchartigen Rülpsen nach dem Genufs von Kochsalz.

Das Pulver war von lichtbrauner Farbe, und mit blofsem Auge betrachtet, schien es aus rundlichen amorphen Körnern, von erdigem Ansehen, mit einigen krystallinischen Stückchen, zu bestehen. Unter dem Mikroscope aber zeigte es sich als aus lauter sehr kleinen Krystallen von Kalkspath gebildet, mit einigen gröfsern, ebenso krystallinischen Stückchen von demselben Salz. Die färbende Substanz war überall gleich verbreitet.

Da das Pulver sich als arsenikhaltig ergab, so wurden 0,297 Grm. (die ganze mir gegebene Quantität) zehnmal mit Wasser, jedesmal mit 30 Grm., gekocht und die vereinigten Auflösungen im Wasserbade eingedampft. Die Auflösung reagirte schwach alkalisch, bildete, als sie concentrirt wurde, auf der Oberfläche eine Haut und trocknete endlich zu einer kaum krystallinischen Masse von arsenigsaurem Kalk ein. Eine reine Auflösung dieses Salzes verhielt sich ebenso. Die feste, bei 100° getrocknete Masse, wog 0,0455 Grm.

Diese Masse, in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, gab einen rein gelben, dicken Niederschlag von Schwefelarsenik, $As\ S_3$, der, bei 100° getrocknet, 0,030 Grm. wog, 0,0242 Grm. arseniger Säure entsprechend. Wird die Säure als dreibasisches Kalksalz, $As\ O_3$, $3\ CaO$, berechnet, so entspricht dieses Resultat 0,0449 Grm. arsenigsauren Kalks, so dafs die gelöste Substanz aus :

Arsenigsaurem Kalk .	0,0449
und organischer Substanz	0,0006
	0,0455 bestand.

Der ungelöste Rückstand war gefärbter kohlensaurer Kalk. Er wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, was mit Aufbrausen geschah, die Auflösung filtrirt, neutralisirt und mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen, und nach der gewöhnlichen Art der Kalk als kohlensaurer Kalk bestimmt.

Der kohlensaure Kalk wog 0,233 Grm.

Die unlösliche, auf dem Filtrum gebliebene Substanz war von brauner Farbe und nur in geringer Menge vorhanden. Sie konnte nicht gewogen werden, verbrannte aber mit dem Geruch nach thierischer Substanz. Die Analyse ergab also :

Kohlensauren Kalk	0,233
Arsenigsauren Kalk	0,0449
Organische Substanz und Verlust	0,0191
	0,297 Grm.

oder :

Kohlensauren Kalk	78,45
Arsenigsauren Kalk	15,11
Organische Substanz und Verlust	6,44
	100,00.

Es kann kaum bezweifelt werden, dafs sich in diesem Fall, während die Kranke arsenigsaures Kali mit Kalkwasser und Milch zu sich nahm, ein Niederschlag im Magen gebildet haben mufs, worin arsenigsaurer Kalk durch Caseïn und durch kohlensauren Kalk, sowie durch seine eigene Unauflöslichkeit gegen die auflösende Kraft des Magens geschützt wurde. Die auflösende Kraft des Magens war ohne Zweifel sehr gering, denn das constante Erbrechen beweist, wie gänzlich abnorm der Zustand des Magens während zwölf Jahren gewesen ist. Der Genufs von Kochsalz hat wahrscheinlich etwas freie Salzsäure im Magen bilden lassen, und daher kamen auch, durch theilweise Auflösung des Pulvers, das im Anfang vielleicht eine Concretion bildete, die knoblauchartigen Rülpsen. Wahrscheinlich

ist die Masse mit der Zeit, durch dieses theilweise und langsame Auflösen, endlich zu Pulver geworden, dann herausgeschafft und so die Gesundheit der Kranken um vieles verbessert worden.

Dieser merkwürdige Fall zeigt, dafs die arsenige Säure sich im Magen anhäufen kann, wenn sie mit gewissen Substanzen und unter gewissen Umständen dem Kranken gegeben wird. Vielleicht ist die äufserste Schwäche des Magens eine nothwendige Bedingung zu der Bildung einer solchen Masse.

Jedenfalls ist es wichtig, und man mufs die Möglichkeit nicht vergessen, dafs der Arsenik, als Heilmittel gegeben, in dem Leibe nach einer Reihe von Jahren gefunden werden kann. Dieses könnte, bei unerwarteten Todesfällen, den schlimmsten Verdacht zur Folge haben; und es dürfte wohl zu rathen seyn, dafs jeder Arzt die Fälle, in denen er die arsenige Säure oder deren Salze als Heilmittel angewandt, in ein besonderes Buch eintrage.

Ueber die Analyse des Fisch- und Hühnerfleischalbumins und eine neue Bestimmungsmethode des Schwefels;

von *H. Weidenbusch.*

Die bedeutende Verschiedenheit in den äufseren Eigenschaften des Fleisches und der übrigen Körperbestandtheile der Fische von denen der warmblütigen Thiere, liefs annehmen, dafs auch in ihrer chemischen Constitution ähnliche Unterschiede Statt finden möchten. Ich unternahm daher auf den Wunsch des

Hrn. Prof. v. Liebig die Analyse des Fischalbumins, was in den die Fleischfaser umhüllenden Säften enthalten ist. Es wurde dasselbe in nachfolgender Weise gewonnen :

Das Fleisch des Hechtes wurde von Gräten befreit, fein gehackt und mit Wasser völlig ausgezogen. Die milchige Flüssigkeit wurde hierauf in einer Porcellanschale zum Sieden erhitzt. Es schied sich hierbei das Albumin als eine blendendweifse, schaumige Masse aus, die abgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und ausgeprefst wurde. Die so erhaltene Masse wurde zuerst mit 80procentigem, dann mit absolutem Alkohol und Aether bis zur vollständigen Erschöpfung behandelt und nach dem Trocknen zu nachstehenden Analysen verwendet :

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Diese wurde auf gewöhnliche Weise mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt :

I. 0,3585 Grm. Substanz gaben 0,6923 Grm. Kohlensäure und 0,2365 Grm. Wasser.

II. 0,4348 Grm. Substanz gaben 0,8405 Grm. Kohlensäure und 0,2843 Grm. Wasser.

Diese entsprechen :

C = 75 H = 12,5.

	I.	II.
Kohlenstoff	52,64	52,50
Wasserstoff	7,31	7,26.

Die Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will lieferte von :

I. 0,4140 Grm. Substanz 0,4795 Grm. metallisches Platin.

II. 0,3825 Grm. Substanz 0,4470 Grm. metallisches Platin.

Oder :

	I.	II.
Stickstoff	16,48	16,65.

Die Bestimmungsweise des Schwefels, wie sie in letzterer Zeit üblich wurde, durch Verbrennen der Substanz mit Salpeter und Aetzkali, war zwar hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Resultate eine durchaus vollkommene, hinsichtlich ihrer praktischen Ausführung aber war sie mit Schwierigkeiten und Weitläufigkeiten verknüpft, die das Bedürfnifs nach einer einfacheren Methode stets rege erhielt. Zunächst war die Herbeischaffung eines vollkommen schwefelfreien Aetzkalis mit Umständen verknüpft, die allein schon geeignet waren, den Werth dieser Methode zu beeinträchtigen. Ferner war die Zersetzung der Substanz leicht mit Verlust durch Umherspritzen etc. verknüpft und endlich war eine heftige Afficirung des Silbergefäfses eine jedesmalige Folge, so zwar, dafs die nach der Verbrennung mit Salzsäure übersättigte Masse stets einen namhaften Niederschlag von Chlorsilber absetzte.

In Betracht aller dieser Umstände versuchte ich auf den Rath des Hrn. Prof. v. Liebig auf's Neue die Anwendung starker Salpetersäure unter gleichzeitiger Mitwirkung des salpetersauren Baryts. Die Substanz wurde mit einem Ueberschufs dieses Salzes gemengt und in einem Becherglase mit der stärksten rauchenden Salpetersäure zu einem dünnen Brei angerührt. Diese Mischung wurde bei bedecktem Becherglase der Temperatur des Sandbades, unter bisweilen wiederholtem Ersatz der verdampfenden Salpetersäure, so lange ausgesetzt, bis alle organische Substanz völlig zerstört war. Dieser Zeitpunkt macht sich dadurch bemerkbar, dafs bei dem Verdampfen der noch vorhandenen Salpetersäure und dem anfangenden Dickwerden der Masse diese nicht mehr in grofsen Blasen in dem Glase in die Höhe steigt, sondern ruhig ohne aufzuschäumen eintrocknet. Die so zersetzte Masse wird nun sorgfältig in eine Platinschale herausgespült, in dieser bei 100° eingetrocknet und unter ganz allmälig gesteigerter Temperatur zuletzt bis zum ruhigen Schmelzen

der Salzmasse erhitzt. War die organische Substanz nicht völlig durch die Salpetersäure zerstört, so tritt es hier leicht ein, dafs sich die Masse entzündet und durch die Verpuffung ein Herausschleudern derselben verursacht wird. Diefs ist zu vermeiden, da einestheils hierdurch Verlust an Substanz, dann aber auch, selbst wenn ersterer vermieden war, nach meiner Beobachtung eine geringere Ausbeute an schwefelsaurem Baryt erhalten wird, indem es scheint, als oxydire sich der noch in organischer Verbindung enthaltene Schwefel nicht sowohl leicht bei dem Verpuffen der Masse, als vielmehr bei ruhiger Einwirkung der Salpetersäure. Die geschmolzene Masse wird nun gut von der Platinschale getrennt, in ein Becherglas gebracht und dort mit verdünnter Essigsäure so lange in der Wärme behandelt, als noch Gasentwickelung bemerkbar ist. Der kohlensaure Baryt ist zersetzt und reiner schwefelsaurer im Rückstand, den man auf ein Filter bringt, auswascht, trocknet, glüht, nach dem Glühen wieder mit Essigsäure digerirt und abermals glüht. Er ist jetzt nach der zweiten Glühung völlig rein und kann so in Rechnung gebracht werden. Bei wiederholten Versuchen, vergleichungsweise mit der Methode der Verbrennung mit Kali und Salpeter, hat sich jene als eine durchaus zuverlässige bewährt. Es haben mir z. B. die Schwefelbestimmungen aus dem Fibrin mit denen, die Verdeil*) veröffentlicht hat, absolut dieselben Zahlen gegeben, die uns für den jetzt angenommenen Schwefelgehalt der Thierkörper die beste Bürgschaft liefern.

Es scheint bei vorstehender Methode der gleichzeitige Zusatz des Barytsalzes zur Salpetersäure eine wesentliche Rolle zu spielen und die Gegenwart des Baryts, der eine so mächtige Verwandtschaft zur Schwefelsäure zeigt, die leichtere und voll-

*) Diese Annal. Bd. LVIII S. 317.

ständigere Oxydation des Schwefels zu bedingen, und hierin mag der Grund liegen, warum Salpetersäure allein, wie sie früher zur Schwefelbestimmuug verwendet wurde, zur völligen Oxydirung des Schwefels zu Schwefelsäure nicht geschickt war.

Ein Analogon zu dieser Wirkung des Baryts liegt vielleicht in der Salpeterbildung. Salpetersäure bildet sich nur da, wo stickstoffreiche organische Substanzen mit starken Basen in Berührung sind, die einestheils die Oxydation der Stickstoffverbindung vermitteln, andererseits die neugebildete Salpetersäure sogleich an sich reifsen und dadurch die Energie der sich zu verbinden strebenden Elemente stets neu anregen. Es folgen hiernach die Resultate der Schwefelbestimmung im Fischalbumin nach beschriebener Methode :

I. 0,4286 Grm. Substanz gaben 0,0502 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,6700 Grm. Substanz gaben 0,0765 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht :

	I.	II.	
Schwefel	1,61	1,57	pC.

Was die Ermittelung des Phosphors angeht, so war es mir leider aus Mangel an Material nicht möglich, über das Vorhandenseyn des Phosphors, ähnlich wie beim Schwefel, bestimmte Resultate zu erhalten. Ich werde diese Frage zum Gegenstand einer weiteren Arbeit machen und für die bis jetzt für phosphorhaltig geltenden Thiersubstanzen darzuthun suchen, ob sich durch Oxydation dieser Körper mit Salpetersäure ein gröfserer Gehalt an Phosphorsäure herausstellt, als durch blofse Analyse der Asche dieser, sämmtlich phosphorsauren Kalk enthaltenden, Körper. Bis jetzt war es mir auf ersterem Wege nicht möglich, eine Phosphorsäure zu erhalten, die nicht vollständig an Kalk gebunden gewesen wäre, ein Beweis für die Nichtexistenz eines organischen Phosphors.

Die Asche dieses Fischalbumins betrug 0,20 pC., reagirte nicht alkalisch und bestand aufser einem kleinen Eisengehalt nur aus phosphorsaurem Kalk.

Die Zusammenstellung sämmtlicher Resultate ergiebt demnach für das Fischalbumin folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	52,64	52,50
Wasserstoff	7,31	7,26
Stickstoff	16,48	16,65
Schwefel	1,61	1,57
Sauerstoff	21,76	21,82
Asche	0,20	0,20
	100,00	100,00.

Das Albumin des Hühnerfleisches wurde dadurch gewonnen, dafs das von Knochen möglichst befreite Muskelfleisch des Huhns fein zerhackt, mit Wasser ausgezogen und zuletzt geprefst wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit schied bei dem Erhitzen ihr Albumin ab, was mehrmals ausgewaschen, mit Alkohol und Aether ausgezogen und so zu nachfolgenden Bestimmungen verwendet wurde.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit chromsaurem Bleioxyd.

I. 0,1915 Grm. Substanz gaben 0,3726 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser.

II. 0,8300 Grm. Substanz gaben 1,6225 Grm. Kohlensäure und 0,5200 Grm. Wasser.

Diese entsprechen :

$$C = 75 \quad H = 12{,}5.$$

	I.	II.
Kohlenstoff	53,05	53,31
Wasserstoff	7,10	6,96.

Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will.

I. 0,5050 Grm. Substanz gaben 0,5420 Grm. metallisches Platin.

II. 0,5250 Grm. Substanz gaben 0,5850 Grm. metallisches Platin.

Oder :

	I.	II.
Stickstoff	15,82	15,69.

Schwefelbestimmung nach vorstehender Methode.

I. 0,4959 Grm. Substanz gaben 0,0560 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4320 Grm. Substanz gaben 0,0492 Grm. schwefelsauren Baryt.

Oder :

	I.	II.
Schwefel	1,55	1,57.

Die procentische Zusammensetzung des Hühnerfleischalbumins war somit nach vorstehenden Resultaten :

	I.	II.
Kohlenstoff	53,05	53,31
Wasserstoff	7,10	6,96
Stickstoff	15,82	15,69
Schwefel	1,55	1,57
Sauerstoff	22,29	22,28
Asche	0,19	0,19
	100,00	100,00.

Ausgegeben den 13. März 1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1847.

Inhaltsanzeige des LXII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXII. Bandes erstes Heft.

Ueber den innern Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Islands.

von *R. Bunsen.*

Ein sorgfältiges Studium der Verhältnisse, unter denen die zahllosen Thermen- und Fumarolensysteme in Island auftreten, lassen dem aufmerksamen Beobachter keinen Zweifel, dafs zwischen ihnen und den thätigen Vulkanen der Insel ein inniger Zusammenhang obwaltet. Wie die letztern als ein die ganze Insel in parallelen Longitudinalsystemen durchziehendes Band aus Spaltenlinien hervortreten, deren nordöstliche gen Nord sich ausdehnende Hauptrichtung zugleich in der gleichlaufenden Erstreckung der vorzüglichsten Thäler und Höhenzüge, in den Hauptgangsystemen und den vielen vulkanischen Spalten und Klüften sich unverkennbar ausspricht; eben so erscheinen auch fast sämmtliche Fumarolen- und Thermenzüge an diese Hauptrichtung gebunden. Sie zeigen sich, derselben folgend, sogar unabhängig von dem Laufe der Thäler und Höhen, aus welchen sie hervorbrechen, und man kann sie nicht selten, wie bei Krisuvik oder in den Umgebungen des Krafla und Leirnukr in transversal über Berg und Thal sich erstreckenden Linien verfolgen. Dieser Umstand und das gemeinschaftliche Auftreten der Solfataren, Suffionen, Kochquellen und Geisir, noch mehr

aber der innige Zusammenhang der durch sie bedingten Zersetzungserscheinungen führt schon bei oberflächlicher Betrachtung zu dem Schlusse, dafs alle diese Phänomene nur als veränderte Aeufserungen ein und derselben Grundursache zu betrachten sind.

Um zu einer tieferen Einsicht in den inneren Zusammenhang derselben zu gelangen, wird es zunächst nothwendig seyn, einen Blick auf die bisher so sehr verkannte geognostische und hydrographische Beschaffenheit von Island zu werfen, und dadurch eine klare Anschauung der Verhältnisse zu gewinnen, auf welchen die ungewöhnliche Entwickelung der dortigen Quellerscheinungen beruht.

Der geologische Character des Isländischen Vulkanensystems findet sich vorzugsweise ausgeprägt in der Beziehung des Palagonitgebirges zu den plutonischen Massen, die dasselbe durchdrungen haben und noch fortwährend bei der Eruption der noch thätigen Vulkane in der Gestalt von Lavegängen- und Schichten durchdringen.

Der Palagonittuff bildet das älteste Glied dieser Formationenreihe. Seine Bildung ist der zunächst erfolgten Hebung des Trachyts und des in diesen übergehenden Klingsteins vorangegangen, welche beide ihren Lagerungsverhältnissen und ihrer Ausdehnung nach eine bei weitem untergeordnetere Rolle spielen, als ihnen Krug von Nidda in seiner Abhandlung über Island beilegt. Das Empordringen des ältern Trapps *), eines

---

*) Das Verhältnifs des ältern Trapps zum Trachyt, der den erstern bald überlagert, bald von ihm überlagert wird, erscheint gewöhnlich sehr verwickelt. Die aufgestellte Ansicht über das Alter dieser beiden Gesteine gründet sich auf Gangverhältnisse, die ich in den Umgebungen von Kalmanstúnga zu beobachten Gegelenheit gehabt habe, und die sich zu Hruni, wiewohl in weniger instructiver Weise, wiederholen. Die Trachyte am Esja, sowie am Raudakamba am rechten Ufer der

in die mannichfaltigsten Mandelsteine übergehenden doleritartigen Gesteins, bezeichnet die dritte und grofsartigste Hebungsperiode, bei der das Gestein in mächtigen Gängen aufstieg, und von diesen aus nicht selten sich seitlich in weitausgedehnten parallelen Schichten in die Tuffmassen verbreitete. Als der vierten Periode angehörend kann man die olivinreichern basaltartigen Erhebungen betrachten, welche in Gangsystemen verschiedenen Alters die Trappgebilde durchbrochen haben, und die sich besonders ausgezeichnet auf der im Reykjavíker Hafen befindlichen Insel Vidhey, am Esja, sowie an unzählig vielen andern Punkten des Nord- und Südlandes beobachten lassen. Mit der fünften Periode der ältern und jüngern Laven endlich schliefst sich die Reihe der plutonischen Hebungen ab.

Die Structurverhältnisse des die ganze Insel beherrschenden Trappsystems üben in ihrer Beziehung zum Palagonittuff den entschiedensten Einflufs auf die hydrographische Beschaffenheit der Insel aus. Der allgemeine Charakter der Schichtenstellung dieser Gebirgsart spricht sich, abgesehen von den unzähligen, durch partielle Verhältnisse bedingten Hebungen und Verrückungen, in einer Hinneigung zur Horizontalität und flachen Abdachung aus, so dafs die Trappschichten an den Gehängen der steil abfallenden Thalwände sich gewöhnlich in horizontalen oder sanft geneigten Linien zwischen den Tuffschichten abgrenzen. Diese Structur steht mit den Niveauverhältnissen des Landes im genauesten Zusammenhange. Dasselbe erhebt sich zu einer flach ansteigenden Wölbung, die nach dem Centrum der Insel hin auf dem Sprengisandr, der Wasserscheide des Nord- und Südlandes, eine Höhe von 689 Met. über dem Meeresniveau erreicht. Dieses sanft ansteigende, von unzähligen wasserreichen

---

Thjorsá nordwestlich vom Hekla und im untern Oexnathal bei Geirhildargardhan im Nordlande verdienten in dieser Beziehung eine genauere Untersuchung, als wir ihnen zu widmen im Stande waren.

reifsenden Gletscherströmen durchfurchte Hochplateau bildet die Basis jener grofsartigen, von den Isländern mit dem Namen Jökull bezeichneten Eisberge, die auf ähnliche Weise im Allgemeinen mit flacher Abdachung auftreten, und wenn sie sich hie und da an ihrer Basis in schroffen Gehängen abgrenzen, eine der obigen analoge Structur ihrer plutonischen Schichten darbieten. Unabsehbare Schneefelder decken die Kuppeln dieser Gebirge, und lassen, wo das blendende Weifs der lockeren Schneemassen sich in dem bläulichen Wiederscheine des Firneises verliert, auf weite Erstreckungen hin die Grenze der Gletscherregion erkennen, welche mit ihren gewaltigen, meilenbreiten Eismassen bis auf die untere Hochebene herabreicht. Diese fast den zehnten Theil der Insel bedeckenden Eisberge sind es, welche die ungewöhnliche, für Islands Klima so bezeichnende Menge der atmosphärischen Niederschläge, und die im Zusammenhange mit den eigenthümlichen Structurverhältnissen des Palagonitgebirges daraus hervorgehende ersteunenswerthe Entwickelung der dortigen Quellerscheinungen bedingen. Ungeheuere Wassermassen brechen aus den Spalten und Gewölben der Gletscher hervor, oder stürzen sich in Cascaden von den Eiswänden herab, und verwandeln nicht selten meilenweite Flächen in einen bodenlosen Geröllschlamm, in welchem sich die Fluthen verlieren, ehe sie in begrenzten Flufsbetten einen geregelten Abflufs sich bahnen. Unzählige Landseen, endlose Moore und Schlammflächen, welche dem Reisenden diese an sich schon erstorbene und öde Natur noch schauerlicher erscheinen lassen, sind eine Folge solcher Ueberfluthungen, und verbreiten über das Hochland der Insel eine Wassermasse, die sich auf dem sanft geneigten Gesteinsschichten nach den tiefern Abdachungen hinzieht, und den verschiedenen Quellensystemen zur Nahrung dient.

Die der vulkanischen Hebungslinie entsprechenden Klüfte und Spalten müssen nothwendig den Zug dieser unterirdischen

Wässer unterbrechen, und sie jenen Tiefen zuführen, wo unter dem Einflusse der vulkanischen Bodenwärme eine Erhitzung und Dampfbildung erfolgt. Das Wasser, durch die vereinte Kraft der Dämpfe und des hydrostatischen Druckes gehoben, bricht dann in Thermenzügen hervor, deren so häufig wiederkehrende nordöstliche Richtung daher zu den eben entwickelten allgemeinen geognostischen Verhältnissen der Insel in der engsten Beziehung steht. Dafs es in der That die meteorologischen Niederschläge sind, welche den Thermen das Wasser zuführen, und dadurch einen Zusammenhang zwischen den atmosphärischen und vulkanischen Erscheinungen vermitteln, läfst sich durch unzweifelhafte Thatsachen darthun: Zunächst deutet der Stickstoff, welcher für sich oder mit andern Gasen gemischt aus den Kochquellen aufsteigt, um so bestimmter auf den atmosphärischen Ursprung ihres Wassers hin, als diese Gasart, welche nicht wohl möglicher Weise unter die unmittelbaren Producte der vulkanischen Thätigkeit gezählt werden kann, niemals, soweit sich diefs durch eine Schätzung annähernd ermitteln läfst, in einem gröfsern Verhältnifs mit den Thermalwassern zu Tage kommt, als es das Diffusionsverhältnifs der atmosphärischen Luft zum Wasser erheischt. Ein anderer Beweis für den atmosphärischen Ursprung dieser Quellen läfst sich von dem geringen Gehalt an Ammoniaksalzen und organischen Extractivstoffen hernehmen, welcher in dem Wasser selbst dann nicht fehlt, wenn es, ohne mit der Atmosphäre in weitere Berührung getreten zu seyn, aus engen Quellenmündungen herdringt. Diese Beobachtungen schliefsen indessen keineswegs die Möglichkeit aus, dafs auch der bedeutende Wassergehalt des Palagonits in den Tuffen nicht unwesentlichen Antheil an der Dampfentwickelung nimmt, welche die Suffionen und Geisir charakterisirt, und die sich bei den grofsen Ausbrüchen der zahllosen Vulkane Islands in der Gestalt ungeheurer, den Krateren entsteigender Aschenpinien im grofsartigsten Mafsstabe Bahn bricht.

Eine einfache Rechnung in dieser Beziehung zeigt, dafs der Palagonit, dessen Dichtigkeit 2,43, und dessen Wassergehalt an 17 Procent beträgt, bei dem Erhitzen eine Dampfmenge erzeugt, die bei 0° c. und 0m,76 das 512,7 fache Volumen des ursprünglichen Fossils einnimmt, und welche da, wo die emporgeprefsten flüssigen Lavamassen das Gestein in der Tiefe berühren, nothwendiger Weise in Freiheit gesetzt werden mufs. Bis zu welchem Grade indessen dieser Wassergehalt bei der Bildung der Thermalquellen mitwirkt — das zu ermitteln liegt natürlich aufserhalb der Sphäre experimenteller Forschungen.

Eine der wichtigsten Fragen, welche sich an die isländischen Thermalquellen knüpfen lassen, betrifft die Natur ihrer Zusammensetzung.

Wenn es richtig ist, dafs der grofse atmosphärische Destillationsprocefs den Wasserzuflufs der Quellen vermittelt, so darf man erwarten, dafs sich auch die mineralischen Bestandtheile derselben aus einer Wechselwirkung des ursprünglich reinen Wassers und der vulkanischen, mit diesem zu Tage kommenden Gase auf die den Quellenboden constituirenden Gesteine erklären lassen. Die Geologie hat sich bisher in dieser Beziehung leider fast ausschliefslich nur auf Hypothesen, oder auf die Ermittelung von Möglichkeiten beschränkt, ohne diesen Gegenstand auf experimentellem Wege in dem Umfange, wie er es verdient, zu erledigen. Island bietet dazu in seinen merkwürdigen Thermen die günstigste Gelegenheit dar, indem dort die zahllosen Geisir und Suffionen den Schauplatz der höchst auffallenden Zersetzungen bilden, die den Schlüssel zur experimentellen Lösung, ich möchte fast sagen, aller Fragen enthalten, welche man an diese bisher so räthselhaft dastehenden Phänomene richten kann.

Die Isländischen Mineralquellen, zu denen die sämmtlichen Geisir- und Suffionensysteme gehören, zeichnen sich vor allen übrigen in Europa durch ihren grofsen Gehalt an Kieselerde

aus, und lassen sich, wenn man die wenigen, von den Isländern Bierquellen (ölkilder) genannten, nur auf den westlichen Theil der Insel beschränkten Säuerlinge ausschliefst, nach ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften in zwei Hauptgruppen theilen, von denen die eine die sauern, die andere die alkalischen Kieselerdequellen begreift. Die erstern gehören den eigentlichen Solfataren (Námar der Isländer) an, verdanken ihre äufserst schwach saure Reaction gewöhnlich mehr einem geringen Gehalt an Ammoniak- Natron- und Kalialaun, als den unbedeutenden Spuren von freier Schwefelsäure oder Salzsäure und enthalten aufserdem schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salze von Kalk, Magnesia, Natron, Kali und Eisenoxydul, ferner Kieselerde und schweflige Säure, oder an deren Stelle Schwefelwasserstoff. Sie sind besonders durch Quellabsätze von Gyps und Schwefel charakterisirt. Periodische Eruptionsquellen gehören bei ihnen zu den gröfsten Seltenheiten. Die letztern dagegen, die alkalischen Wasser, sind die verbreitetsten, und bilden die periodischen Springquellen (geisir), sowie den gröfsten Theil der gewöhnlichen warmen und kochenden in Island mit dem Namen Hver bezeichneten Quellen. Ihre äufserst schwache alkalische Reaction rührt von Schwefelalkalien und kohlensaurem Natron und Kali her, welche der Kieselerde zum Auflösungsmittel dienen, und die für diese Quellen so charakteristischen Kieseltuffbildungen bedingen. Schwefelsaure und salzsaure Alkalien sind die gewöhnlichsten Begleiter dieser Wasser, in denen gewöhnlich auch Spuren von Magnesia auftreten.

Der Procefs, welcher der Bildung aller dieser Mineralwasser zu Grunde liegt, ist um so interessanter, als man ihn bis in die kleinsten Einzelnheiten verfolgen kann. Die chemische Thätigkeit ist dabei auf eine Reihe höchst merkwürdiger Zersetzungen gerichtet, welche besonders der Palagonit unter dem Einflusse der vulkanischen Gase erleidet.

Ueber dieses Fossil, für das ich die chemische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}^3\\ \dot{Ca}^3\\ \dot{Ka}^3\\ \dot{Na}^3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}^2 + 2\left\{\begin{matrix}\ddot{Fe}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + 9\,\dot{H}$$

angenommen habe, ist von mir bereits das Nähere in einer früheren Arbeit mitgetheilt worden *). Die mit demselben in Wechselwirkung tretenden vulkanischen Gase Islands unterscheiden sich von denen der übrigen europäischen Vulkane nur dadurch, daſs die Kohlensäure bei ihnen mehr zurücktritt. Sie bestehen wie gewöhnlich aus schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure. Die letztere spielt, ähnlich wie am Aetna, so auch in Island eine bei weitem untergeordnetere Rolle, als am Vesuv.

Daſs Stickstoff und Ammoniak, welche unter den vulkanischen Exhalationen fast nie zu fehlen pflegen, dem eigentlichen Heerde der plutonischen Thätigkeit fremd sind, läſst sich aus dem chemischen Verhalten dieser Substanzen und ihrer Verbindungen mit Gewiſsheit folgern. Sie gehören unstreitig ursprünglich der Atmosphäre oder der organischen Natur an, und ihr Auftreten wird durch das Wasser vermittelt, welches sie in Auflösung aus der Luft der Tiefe zuführt. Der groſse Reichthum an Salmiaksublimationen, die man in den Umgebungen des Vesuv und Aetna so häufig beobachtet, dient, weit entfernt diese Ansicht zu entkräften, ihr vielmehr zur wesentlichsten Stütze. Einen sprechenden Beweis dafür bietet der Lavastrom des Hekla dar, welcher sich bei der vorjährigen Eruption aus dem tiefsten der vier neugebildeten Kratere bis in die Thjorsáebene ergossen hat. Im Juli 1846, also nur wenige Monate nach dem Ausbruch des Vulkans, wo ich in diesen Gegenden verweilte, zeigte sich der untere Theil dieses Stromes mit dam-

*) Ich werde auf die Formel und allgemeine Verbreitung dieses Fossils noch einmal in einer besonderen Arbeit zurückkommen.

pfenden Fumarolen übersäet, in denen sich eine solche Menge reiner, zum Theil sehr schön krystallisirter Salmiak sublimirte, dafs man dort, trotz der unaufhörlichen Regengüsse, dieses werthvolle Salz zu Hunderten von Pfunden hätte sammeln können. Wenn man von der Spitze des Hekla den Strom überblickte, so war es leicht zu erkennen, dafs sich die Salmiakbildung nur auf die Zone beschränkte, in welcher das Wiesenland von der Lava überfluthet war. Höher hinauf, wo selbst die letzten Spuren einer kümmerlichen kryptogamischen Vegetation verschwinden, sah man mit dieser auch die Salmiakbildung aufhören. Die grofsen Fumarolen des Kraterrückens und der vier neuen Kratere selbst gaben nur Schwefel, Salzsäure und schweflige Säure, ohne die geringste Spur von ammoniakalischen Producten aus. Erwägt man, dafs nach Boussingault gegen 32 Pfund Stickstoff in der Ernte von einem Morgen Wiesenland enthalten sind, welche ungefähr 122 Pfund Salmiak entsprechen, so wird man diese stickstoffhaltigen Sublimationsproducte des Lavastroms gewifs keinem andern Umstande, als der durch die Feuereinwirkung desselben zerstörten Wiesenvegetation zuschreiben können. Die so häufig in Unteritalien auftretenden durch saure Dämpfe zersetzten salmiakhaltigen Tuffe sprechen eben so wenig gegen den atmosphärischen Ursprung dieses Salzes. Denn dieselbe Luftmasse, welche einer Wiesenfläche die jenem grofsen Stickstoffgehalte entsprechende Ammoniakmenge jährlich zuführen kann, mufs mindestens eine gleiche Menge dieses Alkalis auf solchen von sauerm Wasser durchtränkten Tuffmassen absetzen können, wie man diefs in der That auch selten in Unteritalien und Sicilien beobachtet.

Ohne schon hier auf den Ursprung der vulkanischen Gase überhaupt näher einzugehen, wird es für den Zweck dieser Abhandlung genügen, zunächst nur bei den merkwürdigen Zersetzungserscheinungen zu verweilen, welche die Palagonitsubstanz unter dem Einflufs jener sauern Gase erleidet:

Behandelt man pulverisirten Palagonit mit einem Ueberschufs von wässeriger schwefliger Säure, so lösen sich seine Bestandtheile schon in der Kälte zu einer von Eisenoxydsalz gelbbraun gefärbten Flüssigkeit auf. Bei dem Erwärmen tritt das Eisenoxyd seinen Sauerstoff an die schweflige Säure ab. Es entsteht Schwefelsäure und Eisenoxydul, und zwar für jedes Atom der erstern zwei Atome des letztern. Zu diesem Oxydationsprocefs der schwefligen Säure gesellt sich in der Natur noch ein anderer, welcher unmittelbar an der Oberfläche des Fumerolenterrains durch die Atmosphäre oder in der Tiefe durch den im Quellwässer diffundirten Sauerstoff der Luft vermittelt wird. Die dabei erzeugte Schwefelsäure theilt sich in die Bestandtheile des Palagonits, welche dadurch neben einem Theile der Kieselsäure als schwefelsaure Salze in Lösung versetzt werden. Dieser Vorgang bezeichnet das erste Stadium der Fumarolenwirkung, und stellt sich in den Námar oder Solfataren von Krisuvík und Reykjahlid, den wichtigsten Erscheinungen dieser Art in Island, in dem grofsartigsten Mafsstabe dar. Exhalationen von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefel- und Wasserdampf durchbrechen hier in wilder Unordnung den heifsen, aus Palagonittuff bestehenden Boden, und breiten sich weithin über die dampfenden Schwefelfelder aus, welche in Folge der Zersetzung des Palagonits und jener Gase untereinander in steter Fortbildung begriffen sind. Die Gas- und Dampferuptionen nehmen auf diesen Flächen, deren trügerische Schwefel- und Thondecke der Beobachter nur mit Vorsicht betreten darf, um nicht in den heifsen Schlamm zu versinken, den verschiedenartigsten Charakter an. An den Gehängen der Berge, wo ein festeres Trapp- oder Lavagestein ihrer weitern Ausbreitung eine Schranke entgegensetzt, dringen sie aus Klüften und Gesteinsspalten in Gestalt mächtiger Dampfstrahlen brausend und zischend, oder wenn der Schall an den Vorsprüngen unterirdischer Höhlungen sich bricht, mit wahrhaft brüllendem Getöse hervor. Wo sich

dagegen das Quellensystem mehr nach der Thalsohle in dem lockeren Tuffgebirge hinabzieht, gewahrt man siedende Schlammpfuhle, in denen ein widerlich blauschwarzer Thonbrei zu ungeheuern Blasen sich auftreibt, die bei ihrem Zerplatzen den kochendheifsen Schlamm oft an fünfzehn Fufs hoch emporschleudern, und in kraterartigen Wällen um die Quellenbassins aufhäufen. Alle diese Erscheinungen bilden in ihrer Gesammtheit ein Bild der wildesten Verwüstung, das an schauerlicher Oede nur von der finsteren Gebirgsnatur übertroffen wird, welche diese Scenen umgiebt.

Wäre das Spiel der chemischen Zersetzungen auf diesem merkwürdigen Schauplatze vulkanischer Thätigkeit mit der Bildung der Schwefelsäure und der dadurch bedingten Lösung des Palagonits geschlossen, so würde das Verhältnifs, in welchem die in den sauren Kieselerdequellen auftretenden Basen zu einander stehen, kein anderes seyn können, als das der Palagonitbestandtheile. Die Erfahrung zeigt aber, dafs dieses keineswegs der Fall ist. Ich führe in dieser Beziehung die Zusammensetzung eines Wassers an, das ich im August 1846 aus einem der gröfsten kochenden Schlammkessel der Reykjahlider Solfatare, zwischen dem nordöstlichen Abhange des Námarfjall und dem Burfellilavastrom, geschöpft habe.

Schwefelsaurer Kalk	1,2712
Schwefelsaure Magnesia	1,0662
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	0,7333
Schwefelsaure Thonerde	0,3261
Schwefelsaures Natron	0,2674
Schwefelsaures Kali	0,1363
Kieselerde	0,4171
Thonerde*)	0,0537
Schwefelwasserstoff	0,0820
Wasser	9995,6467
	10000,0000.

*) Die Salze sind alle als wasserfreie berechnet, die freie Thonerde, deren geringe Menge indessen schon innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegt, kann in dem alaunhaltigen Wasser gelöst gewesen

Berechnet man die Basen der kaum vierhundertel Procent des Wassers *) betragenden Salze auf hundert, und vergleicht man diese Zahlen mit dem Verhältnifs der Basen im Palagonit, so ergiebt sich eine grofse Verschiedenheit.

Verhältnifs der Basen

	im Palagonit **)	im Suffionenwasser
Eisenoxyd	36,75	0,00
Thonerde	25,50	12,27
Kalkerde	20,25	42,82
Magnesia	11,39	29,42
Natron	3,44	9,51
Kali	2,67	5,98
	100,00	100,00.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung zeigt, dafs der durch Einwirkung der schwefligen Säure auf den Palagonit gebildete Eisenvitriol sich nicht im Wasser wiederfindet; dafs die Thonerde des Wassers in einem weit geringeren Verhältnifs auftritt, als der Zusammensetzung des Palagonits entspricht; dafs der Gyps zu den übrigen Basen des Wassers in einem geringern Verhältnifs steht, als es die Zusammensetzung des Palagonits erheischt, und endlich, dafs das Verhältnifs der Magnesia, des Natrons, und des Kalis innerhalb der Fehlergrenze der Versuche und der Schwankungen, welchen diese Basen als isomorphe Körper unterworfen sind, vollkommen das Verhältnifs dieser Bestandtheile im Palagonit ausdrückt.

---

seyn. Das Wasser enthält aufserdem noch kaum bestimmbare Spuren von Eisenoxydul, Salzsäure und organischer Materie.

*) Man sieht wie unrichtig und übertrieben die Angaben selbst neuerer Reisender über die Zusammensetzung dieser Fumarolenwasser sind. Der Geschmack derselben ist bisweilen so wenig bemerkbar, dafs man sie nach dem Erkalten und Abklären im Nothfalle als Trinkwasser benutzen kann.

**) Liebig's Ann. Bd. LXI, H. 3, S. 273.

Diese Thatsachen beweisen auf das Bestimmteste, dafs die Thätigkeit der durch die schweflige Säure bedingten chemischen Zersetzungen mit der Auflösung des Palagonits noch keinesweges ihr Ende erreicht haben kann. Es bleibt daher noch zu erörtern übrig, wie sich diese Thätigkeit in einer Reihe von Actionen fortsetzt, durch die der gesammte Eisenoxydulgehalt, sowie ein Theil der Thonerde und Kalkerde wieder aus der Lösung entfernt wird. Die Ausscheidung dieser Bestandtheile beruht auf einem höchst merkwürdigen Verhalten der Palagonitsubstanz, das auf eine bisher völlig unbeachtet gebliebene Entstehungsweise mancher ältern Gebirgsarten hinweist, und ein neues Licht über einzelne metamorphische Gebilde verbreitet, deren Ursprung sonst zu den räthselhaftesten Problemen der Geologie gehört.

Man könnte sich zunächst versucht fühlen, die gänzliche Abwesenheit der Eisenoxyde in den natürlichen Lösungen des Palagonits einer Fällung derselben durch freie oder kohlensaure Alkalien zuzuschreiben, welche unter besondern Umständen, wie ich weiter unten zeigen werde, aus der Zersetzung dieses Fossils hervorgehen, allein eine solche Erklärung erscheint völlig unzulässig, da die Thonerde durch Alkalien *vor* dem Eisenoxydul, oder *gleichzeitig mit* dem Eisenoxyd, hätte gefällt werden müssen, was mit der Anwesenheit dieser Substanz in den meisten Suffionenwassern unvereinbar ist. Der wahre Grund dieser Erscheinung ist ein anderer. Ich habe nämlich gefunden, dafs der Palagonit die Eigenschaft besitzt, bei Digestion mit einer neutralen Lösung von Eisenvitriol, unter Bildung von schwefelsaurem Kalk, das Eisenoxydul entweder als Hydrat, oder vielleicht als kieselsaures Salz zu fällen. Die freie schweflige Säure löst daher ursprünglich das Eisenoxyd der Tuffe als Oxydulsalz neben einem Theil der übrigen Bestandtheile derselben auf, setzt dasselbe aber, wenn die Auflösungen bei ihrem Durchgange durch die Gebirgsart neutral geworden sind, bei

weiterer Berührung mit derselben als Oxydulhydrat, oder wenn Sauerstoff zugegen ist, als Oxydhydrat wieder ab. Der zersetzte Palagonit wird dadurch in abwechselnde, ohne Ordnung sich durchsetzende Lagen von weifsem eisenfreien und gefärbten eisenhaltigen Fumarolenthon verwandelt, deren Grenzen mithin die Schichten bezeichnen, wo die erste Action der sauern in die zweite der neutralen Lösungen übergangen ist. Die Solfataren von Krisuvik und Reykjahlid sind reich an instructiven Beispielen dieser Art. Namentlich beobachtet man an der nordöstlichen Thalwand des Námarfjall bei Reykjahlid in der Nähe der gröfsten dortigen kochenden Schlammkessel eine kleine, durch den Wasserabflufs der Fumarolen und die wasserausspritzenden Dampfstrahlen gebildete Schlucht, welche die dortigen Ablagerungen bis zu einer erheblichen Tiefe aufgeschlossen hat, und das Phänomen dieser wechselnden Färbungen auf das Deutlichste darlegt. Man wird dort überrascht durch die grofse Aehnlichkeit, welche diese metamorphischen, noch in steter Fortbildung begriffenen Thonlager in ihrer äufsern Erscheinung mit gewissen Gebilden der Keuperformation zeigen.

Ein Geolog, der nach Jahrtausenden, wenn einst die letzten Spuren der jetzt thätigen Fumarolen verwischt und die Thongebilde durch die sie durchtränkende Kieselsubstanz zu mergelartigen Gesteinen erhärtet sind, diese Gegenden durchforschte, würde dort, wie bei manchen Gebilden der Flötzreihe, in der Lagerweis verschiedenen petrographischen und chemischen Beschaffenheit der Schichten eben so viele durch Wasserabsatz gebildete Flötzlager zu erblicken glauben, obgleich diese metamorphosirte Bergwand ursprünglich aus einem gleichförmigen Palagonittuff bestand, in dessen innerer Masse erst aus einem secundären Transport der Bestandtheile diese durch unzählige Abstufungen hindurch wechselnde Zusammensetzung hervorging.

Dieselbe Einwirkung, welche der Palagonit auf die neutralen

Lösungen des schwefelsauren Eisenoxyduls ausübt, wiederholen sich bei den schwefelsauren Salzen der Thonerde und des Eisenoxyds. Beide werden dadurch aus ihren neutralen Lösungen unter Bildung von Gyps gefällt, so dafs die Thonerde nicht nur aus den Suffionenwassern entfernt, sondern auch von einer Stelle zur andern im Bereiche dieser Zersetzungen geführt wird. Es mufs dadurch eine noch gröfsere Ungleichheit und Mannichfaltigkeit in die Zusammensetzung der Thonschichten gebracht werden, welche von den regellosen Ortsveränderungen der Dampfdurchbrechungen und den speciellen Verhältnissen der Wasserzüge und Durchtränkungen im Innern der Gebirgsart abhängt.

Man sieht aus diesen Betrachtungen, dafs der Gyps als ein Hauptproduct dieser Reactionen auftritt, mag man das erste oder das zweite Stadium derselben ins Auge fassen. Der Palagonit ist auf denselben, gleich wie auf die übrigen löslichen Zersetzungsproducte, ohne Einwirkung. Allein die geringe Löslichkeit dieses Salzes, verbunden mit der grofsen Krystallisationsfähigkeit desselben, sind Ursache, dafs seine Ausscheidung fortwährend und zwar unter sehr merkwürdigen Verhältnissen vor sich geht. Der Fumarolenthon erfüllt sich nämlich mit Aussonderungen dieser Substanz. Besonders an der Oberfläche, wo die Ausscheidung durch langsame Verdunstung begünstigt wird, bemerkt man nicht selten (Solfatara am Leirnukr) unzählige von der Thonmasse locker umhüllte, oft zollgrofse Gypskrystalle, die zwar sehr rein, aber weniger scharf ausgebildet zu seyn pflegen.

An der mehrfach erwähnten Bergwand des Námarfjall und bei Krisuvík zeigt sich dieser Gyps die Thonmassen in *zusammenhängenden Schichten* und *stockförmigen Einlagerungen* durchsetzend, die nicht selten, wo das lockere Gebirge durch Wassereinwirkung fortgeführt ist, in kleinen Felsen anstehen. Solche Einlagerungen sind bisweilen späthig und im Aeufsern völlig

übereinstimmend mit den Gypsschichten, die man in den Mergel- und Thongebilden der Triasformation so häufig antrifft.

Ihre Aussonderung beruht auf der bei der Erklärung geologischer Erscheinungen bisher viel zu wenig gewürdigten Thatsache, dafs aus Lösungen krystallisirende Sustanzen sich leichter und sogar noch in einem erheblichen Abstande von ihrer Löslichkeitsgrenze an ihrer eignen Oberfläche, als an der fremder Stoffe absetzen. Die Gypsaussonderungen vergröfsern sich daher bei diesen Bildungen in ähnlicher Weise, wie man kleine Krystalle zu grofsen Individuen anwachsen sieht, ohne dafs eine Ausscheidung an den Wänden des Gefäfses erfolgt, das die dicht unter ihrem Sättigungspunkt gehaltene Salzlösung umschliefst, indem nicht durch eine Veränderung der Temperatur, sondern durch die von dem Krystalle ausgehende Cohäsionskraft selbst der Lösung so viel Salz entzogen wird, dafs keine Ausscheidung weiter an den Theilchen fremder Substanzen erfolgen kann. Die Krystallbildung tritt mithin hier in den Kreis der mechanischen Kräfte, indem sie die durchfeuchteten Thonlager in dem Maase durch das Wachsthum der sich bildenden Gypseinlagerungen hebt, oder nach Aufsen zusammenprefst, als die Masse der letztern zunimmt *).

---

*) Die Aufmerksamkeit der Geologen hat sich bisher fast nur den durch Feuereinwirkung bedingten Metamorphosen der Gesteine zugewandt. Die durch Gas- und Wassereinwirkung bei niederer Temperatur vermittelten Umbildungen dieser Art, wie sie sich bei den Fumarolen noch gegenwärtig im Kleinen zeigen, dürften indessen als Nachwirkungen der älteren plutonischen Katastrophen eine nicht minder wichtige Rolle gespielt haben, und namentlich bei der Bildung des Materials, aus welchem die Flötzreihe ihre Schichten aufgebaut hat, von unermefslichem Einflufs gewesen seyn. Ich habe es in dieser Abhandlung versucht, einige Kennzeichen und Beziehungen hervorzuheben, welche den Geologen vielleicht auf die Spur dieser Gebilde leiten können. Alles deutet darauf hin, dafs man

Bei genauerer Betrachtung dieser Erscheinungen kann man kaum den Gedanken unterdrücken, dafs ein Theil der mächtigen Gypsstöcke, welche so häufig die mergeligen Thonschichten der jüngern Flötzreihe charakterisiren, und bei denen die gänzliche Abwesenheit kalkschaliger Conchylien auf die Einwirkung saurer Dämpfe hindeutet, einer chemisch-identischen, geologisch aber vielleicht in sehr verschiedener Form auftretenden Einwirkung ihre Entstehung verdanken. Eine sorgfältige Untersuchung über die wechselnde Zusammensetzung solcher Mergellager, mit besonderer Berücksichtigung ihres Verhältnisses zu einander und zu den sie begleitenden Gypslagen und eisenoxydhaltigen Schichten, dürfte daher für die Bildungsgeschichte dieser Flötzlagen von grofsem Interesse seyn. Von dem Verhältnifs der tertiären Thonbildungen zu den Tuffen der Basalte, Dolerite und Trachyte überhaupt, für welche sich aus diesen Fumarolenwirkungen besondere Aufschlüsse schöpfen lassen, behalte ich mir vor, bei einer andern Gelegenheit ausführlicher zu handeln.

Bevor ich diese Klasse der Quellerscheinungen verlasse und mich zu derjenigen wende, welche die alkalischen Wasser und die durch sie bedingten Geisirbildungen umfafst, darf ich nicht unterlassen, noch einige Producte hervorzuheben, welche, obgleich sie ihrer Verbreitung nach mehr zurücktreten, doch zu den charakteristischsten Erzeugnissen der Solfatarenthätigkeit in Island gehören. Ich zähle dahin Federalaun, Schwefelkies, Schwefel-

---

dereinst nicht sowohl auf blofse Beobachtungen, als vielmehr auf experimentelle Forschungen gestützt, die Metamorphosen der Gesteine auf hydatothermische und pyrokaustische, oder wo beide denselben Schauplatz behaupten, auf hydatokaustische Bildungen wird zurückführen können. Ich weifs indessen nicht, ob es schon jetzt an der Zeit ist, diese Benennungen in der Wissenschaft einzuführen. Wenigstens bleiben solche Unterscheidungen so lange bedeutungslos, bis der Prüfstein des Versuchs über ihren Werth nach allen Seiten hin entschieden hat. Von diesem Ziele aber ist die geologische Chemie noch weit entfernt.

kupfer, schwefelsaures Kupferoxyd, und als wichtigstes Erzeugnifs den Schwefel selbst. Die Bildung des Federalauns ist auf die Oberfläche des Fumarolenthons beschränkt. Man beobachtet dieses lösliche Salz nur in Zeiten, wo eine trockene Atmosphäre seine Auswitterung am Boden begünstigt. Es beruhen diese Ausscheidungen nicht auf einer freiwilligen, oder durch vulkanische Bodenwärme unterstützten Verdunstung der thonerdearmen Suffionenwasser allein, sondern sie sind an die den heifsen Boden durchdringenden schwefelhaltigen Gase gebunden und bezeichnen gewöhnlich den Theil der dampfenden Schlammkrusten, welchen man nur mit Vorsicht betreten darf, um der Gefahr einer Verbrennung zu entgehen. Man sieht deutlich, dafs die merkwürdige Eigenschaft des Palagonits, die neutralen Thonerdelösungen zu fällen, die Bildung dieses Salzes vorzugsweise nur da zuläfst, wo durch das Spiel der Fumarolen ein fortwährender Säurezuflufs unterhalten wird. Es ist vornehmlich die schweflige Säure, welche diese Bedingung herbeiführt. Aber auch der Schwefelwasserstoff, welcher die Dampfexhalationen dieser Suffionen begleitet, erleidet in Berührung mit dem porösen Fumarolenthon auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs jene merkwürdige, neuerdings von Dumas sorgfältiger untersuchte Contactsverbrennung, als deren Hauptproduct die Schwefelsäure auftritt. Jeder Regengufs, der das gebildete Salz auflöst und in der Tiefe den Palagonitschichten zuführt, entfernt dasselbe nicht nur, sondern vermittelt dadurch zugleich im Innern des Gebirges jenen zweiten Zersetzungsprocefs, bei dem die Thonerde durch den Palagonit gefällt wird, und wobei dieser letztere alle Zersetzungsphasen durchläuft, welche, wie ich früher gezeigt habe, mit der Neutralität der Lösung ihren Anfang nehmen und mit der Fällung der Thonerde und der Eisenoxyde ihr Ende erreichen. Daher rührt es, dafs der Umfang dieser Alaunbildungen, welche bei trockenem Wetter sich schon nach wenigen Tagen zeigen und bei nassem eben so schnell wieder verschwinden, in

gar keinem Verhältnifs zu dem bisweilen ganz zurücktretenden Thonerdegehalt der Suffionenwasser steht.

Ein Hauptbegleiter der Suffionen, durch den sie sich eigentlich erst zu Solfataren gestalten, ist der Schwefel, dessen Absatz man im ausgedehntesten Maasstabe an dem bereits mehrfach erwähnten Námar von Krísuvík, noch ausgezeichneter aber in den Umgebungen des Krafla wahrnehmen kann. Er scheint zum gröfsten Theil aus der Wechselwirkung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs hervorzugehen. Wenigstens sieht man diese Gase, die sich bekanntlich unter Ausscheidung von Schwefel gegenseitig zersetzen, in stetem Kampfe mit einander die Schwefelsublimationen begleiten. Zwar habe ich vergeblich versucht, durch die empfindlichsten Reactionspapiere die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs in den an schwefliger Säure und Schwefel so reichen Fumarolen der vier neuen Krater am Hekla nachzuweisen. Namentlich ist es mir nicht möglich gewesen, an den Schlünden und Spalten im Innern des höchsten und gröfsten Kraters, der der letzten Eruption seine Entstehung verdankt, und der in Folge einer nur aus den obern innern Kraterwänden aufsteigenden Dampfsäule die Untersuchung sehr erschwert, bei dem Aufsammeln der den Spalten entströmenden Gase Spuren von Schwefelwasserstoff auf diesem Wege zu entdecken. Allein man beobachtet auch bei diesen unmittelbaren Nachwirkungen der grofsen vorjährigen Eruption eine Erscheinung, welche demungeachtet auf die Gegenwart unbedeutender Spuren dieses Gases hinweist, die sich einer Zersetzung durch die mit grofsem Uebergewicht dort entweichende schweflige Säure entzogen haben. Es genügt dazu schon, eine glimmende Cigarre den ausströmenden Gasen zu nähern, um die bekannte Contactserscheinung hervorzurufen, welche man zuerst an den Fumarolen der Solfatara bei Neapel beobachtet hat, und die als eine der empfindlichsten Reactionen auf

Schwefelwasserstoff betrachtet werden kann *). Man sieht sogleich eine dichte Dampfwolke von der Stelle des glimmenden Körpers ausgehen, und sich weithin über die Schlünde und Fumarolenfelder verbreiten. Es liefs sich dieses Phänomen damals am Hekla selbst da noch hervorbringen, wo weder schweflige Säure durch den Geruch, noch Schwefelwasserstoff durch stundenlanges Verweilen eines den Dämpfen ausgesetzten Bleipapiers mehr nachgewiesen werden konnte. Es ist ferner eine sehr gewöhnliche Erscheinung in Island, dafs das nur auf schweflige Säure, nicht aber auf Schwefelwasserstoff reagirende Wasser einzelner Schlammkessel von Gasen durchströmt wird, die reich an Schwefelwasserstoff sind — ein Umstand, welcher beweist, dafs dieses Gas bei seiner Lösung in der schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit sogleich unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird. Wo diese Gase in Berührung mit Wasserdämpfen hervordringen, gewahrt man die Bildung dicker, krystallinischer Schwefelkrusten, welche sich um die Fumarolenmündungen und über denselben absetzen. Ihre Ablagerung hängt augenscheinlich von einer durch die hervordringenden Dämpfe vermittelten mechanischen Fortführung der gebildeten Schwefelblumen ab, und läfst sich nicht unpassend mit den Rufs- und Rauchausscheidungen vergleichen, die bei ihrer feinen Zertheilung von den Luftströmen auf weite Erstreckungen hin mechanisch mit fortgerissen werden.

Ein anderer weit geringerer Theil des Schwefels setzt sich

*) Fast alle heifsen Quellen und Fumarolen Islands zeigen diese Erscheinung. Selbst der lichte Dampf, welcher sich aus dem krystallhellen blaugrünen Wasser des grofsen Geisirbeckens erhebt, verwandelt sich bei Annäherung eines glimmenden Körpers in eine dichte, den ganzen Wasserspiegel verhüllende Dampfwolke, die von dem Punkt der Berührung aus, wie durch eine Entzündung sich fortpflanzt.

in Gestalt eines zarten, weifsen, die Thonmassen oft verkittenden Pulvers ab. Dieses scheint vorzugsweise aus der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu entstehen, oder rührt von Schwefel her, welcher in Gasgestalt die empordringenden Wasserdämpfe begleitet. Diese letztere Art des Schwefelabsatzes läfst sich leicht durch einen Versuch nachweisen, denn wenn man Schwefelblumen mit Wasser der Destillation unterwirft, so sieht man eine erhebliche Menge dieses Körpers in Gestalt eines zarten weifsen Pulvers in die Vorlage mit übergeben. Geschmolzen habe ich den Schwefel nur in den beiden gröfsten neuen Heklakrateren angetroffen, deren obere Wände im Juli 1846, also einige Monate nach der letzten grofsen Eruption, besonders in der Nähe der vielen dem Kraterrücken in nordöstlicher Richtung parallel laufenden Spalten stellenweis eine weit über 100° C. steigende Bodentemperatur zeigten.

Ein anderes Product der Fumarolenthätigkeit, welches die Aufmerksamkeit der Geologen im hohen Grade verdient, ist der Schwefelkies, der in kleinen glänzenden, oft sehr schön ausgebildeten Krystallen den aus der Zersetzung des Palagonits hervorgegangenen Thon an einzelnen Stellen erfüllt. Der Procefs seiner Bildung läfst sich auf das Bestimmteste nachweisen, und wirft ein helles Licht auf die Schwefelkiesbildungen, welche man in ältern thonigen Mergelmassen, besonders innerhalb der Triasformation antrifft, und die, wenn auch vielleicht unter sehr abweichenden geologischen Verhältnissen, doch gewifs durch denselben chemischen Procefs entstanden sind.

Es werden diese Bildungen wiederum vermittelt durch eine sehr merkwürdige Zersetzung, welche die Palagonitsubstanz und zwar unter der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erleidet. In Folge derselben werden, wie ich weiter unten ausführlicher nachweisen werde, einfach Schwefeleisen und alkalische Schwefelmetalle erzeugt. Durch die Bildung des erstern wird

der Palagonit in eine schwarze Masse verwandelt, welche dem Thon der kochenden Schlammpfuhle eine blauschwarze Farbe ertheilt, und die sich bisweilen, in Gestalt eines schwarzen Pulvers von den Quellen mit zu Tage geführt, in sandiger Form absetzt. Die alkalischen Schwefelmetalle dagegen werden von dem kochenden Wasser gelöst, und verwandeln sich, wo sie mit dem Schwefel in Berührung treten, in Polysulfüre. Wie leicht diese aber geringe Spuren des einfach Schwefeleisens mit grüner Farbe auflösen und unter Umständen wieder absetzen können, ist Niemandem unbekannt, der sich mit analytischen Arbeiten beschäftigt hat. Man begreift daraus leicht, wie das durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu einfach Schwefeleisen umgebildete Eisenoxyd von den zugleich gebildeten alkalischen Polysulfüren gelöst, und denselben ein Atom Schwefel entziehend, als zweifach Schwefeleisen oder Schwefelkies (vielleicht auch als Vitriolkies) in Krystallen wieder abgesetzt werden kann. Die Art des Vorkommens dieser Schwefelkiese bestätigt diese Ansicht auf das Vollkommenste: die Eisenoxydfärbung steht mit der Menge der gebildeten Krystalle im umgekehrten Verhältnifs; wo jene abnimmt, nehmen diese zu, und man sieht diese Kiese nur da in ihrer gröfsten Entwickelung, wo die Oxyde des Eisens ganz aus dem Thone verschwunden sind.

Die Schlüsse, welche sich aus diesen Vorgängen auf die Entstehung älterer Thongebilde machen lassen, behalte ich mir vor, bei einer andern Gelegenheit weiter zu verfolgen. Dafs diese Kiesbildungen nichts mit jenen gemein haben, welche aus der Zersetzung der schwefelsauren Salze unter dem Einflufs eines organischen Verwesungsprocesses hervorgehen, davon kann man sich durch den Umstand überzeugen, dafs sie ebensowohl im höchsten Krater des Hekla, wo jeder Gedanke an die Mitwirkung organischer Substanzen hinwegfallen mufs, wie

bei den Geisirn von Reykir und in den Solfataren von Krisuvik und Reykjahlid auftreten.

Endlich habe ich noch zu bemerken, dafs auch einige durch secundäre Actionen entstandene Verbindungen des Kupfers, — eines Metalls, dessen Verbreitung in dem grofsen Isländischen Vulkanensystem aus dem Vorkommen des gediegenen Kupfers im Trappgebirge der Farö erhellt —, als vereinzelte Producte der Fumarolenwirkungen, namentlich in der Form von Schwefelkupfer, Krisuvigit und Kupfervitriol vorkommen. Die Bildung dieser Stoffe ist indessen zu einfach, um sie zum Gegenstande einer weitern Erörterung zu machen.

Fassen wir die mannigfaltigen Vorgänge, deren Heerd die Solfataren und Fumarolen in Island bilden, in ihrem Zusammenhange auf, so kann es uns nicht entgehen, dafs es der grofse Reichthum an vulkanischen Gasen, namentlich aber an schwefliger Säure ist, welche in Wechselwirkung mit dem Palagonit den Charakter dieser Erscheinungen vornehmlich bedingt. Wo diese Gase zurücktreten und die schweflige Säure fast ganz verschwindet, da ändert sich plötzlich die Scene. Man sieht sich auf ein ganz anderes Feld der pseudovulkanischen Thätigkeit versetzt, die in den zahllosen Thermen- und Geisirsystemen ihre Repräsentanten hat. Der Zusammenhang, welcher diese letzteren Erscheinungen unter sich und mit den bisher betrachteten verknüpft, ist nicht minder einfach, als in seinen Einzelheiten verständlich. Auch hier bildet das Verhältnifs der Palagonitsubstanz zur Zusammensetzung der Quellwasser den Ausgangspunkt der Untersuchung, die dem Beobachter Schritt für Schritt an der Hand des Versuchs, von den unscheinbarsten chemischen Actionen ausgehend, zur Einsicht in den wunderbaren Mechanismus gelangen läfst, der die grofsartige Thätigkeit der einzig in ihrer Art dastehenden gewaltigen Eruptionsquellen Islands unterhält.

Es wird nöthig seyn, die Erörterung auch hier an eine

bestimmte Localität zu knüpfen. Ich wähle dazu die bekannteste der periodischen Eruptionsquellen in Island, den grofsen Geisir.

Die Thermengruppe, der diese berühmte Quelle angehört, liegt am Saume der grofsen Gletscherwüste, welche das Hochplateau im Innern der Insel bildet, fast genau südwestlich von der höchsten Spitze des Hekla, und ist von dieser in gerader Linie nur ungefähr fünf geographische Meilen entfernt. Die Höhe der Quellen über Reykjavik (Wohnung des Justizraths Thorstensen) beträgt nach zwei an verschiedenen Tagen angestellten barometrischen Messungen 112,8 Met. und 107,2 Met. Ihre Haupterstreckung läuft ungefähr N 17° O also der Heklakette und der allgemeinen vulkanischen Spaltenrichtung annähernd conform. Die älteste Gebirgsart, welche den Quellenboden bildet, ist auch hier ein Palagonittuff, der von einem am nordwestlichen Rande der Quellen sich entlangziehenden Klingsteinrücken durchbrochen ist. Nur hier und da dringen einzelne Koch- und Dampfquellen aus dem Klingstein selbst in einer Höhe von ungefähr 55 Met. über dem grofsen Geisir hervor. Der eigentliche Heerd der Quellenthätigkeit dagegen findet sich am Fufse jener Klingsteindurchbrechung in einem lockern Palagonittuff. Man erblickt diese Gebirgsart an der nordwestlichen Seite des Geisirkonus, wo die Schichten durch einen Wasserrifs aufgeschlossen sind, nach oben von dem Kieselabsatz der Quelle bedeckt, nach unten in jenen bunten Fumarolenthon übergehend, den wir bereits als ein Zersetzungsproduct der Palagonitsubstanz kennen gelernt haben.

Die charakteristischen Zersetzungserscheinungen, welche die sauren Kieselerdewässer begleiten, pflegen bei der Klasse der alkalischen Quellen niemals ganz zu fehlen. Auch hier beobachtet man, wo der Fumarolenthon von Kieselincrustationen entblöfst ist, hie und da einen brodelnden Pfuhl, dessen dunkeler zäher Schlamm sich in ungeheuren Blasen auftreibt, oder eine dampfende Bodenfläche, die sich mit Gyps und Alaun-

krystallen bedeckt, oder einen Anflug von Schwefel, der den Thon oder selbst die Kieselincrustationen bedeckt. Allein diese Erscheinungen, bedingt durch das Auftreten geringer Mengen von vorwaltender schwefliger Säure, treten zurück, ich möchte fast sagen, verschwinden, gegen die grofsartigen Phänomene, die aus der Einwirkung der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs und des erhitzten Wassers auf die Palagonitsubstanz sich entwickeln. Es finden sich in der Wechselwirkung dieser vier Stoffe alle Bedingungen vereinigt, deren die Natur bedarf, um einfache Kochquellen im Laufe der Jahrhunderte zu jenen Geisirn umzubilden, deren krystallhelle, in Schaum und Dampf zerstäubende Strahlen aus der Spitze ihrer selbstgeschaffenen Kieseltuffkratere bald ununterbrochen, bald in Perioden von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen hervorbrechen. Es tragen diese Geisir, wie alle alkalischen Kieselerdequellen in Island, nicht den unheimlichen Charakter jener wilden Verwüstung an sich, der sich in den Fumarolen und Solfataren mit ihren kochenden Schlammpfuhlen und dampfenden Schwefelfeldern ausspricht. Das Auge ruht vielmehr mit Wohlgefallen auf den weifsen Ueberrindungen und Stalektiten, die sich bald in der Form eines kleinen Kraterkonus erheben, bald zu länglichen Wannen und grofsen Becken, bald zu runden Schächten von bewunderungswürdiger Regelmäfsigkeit gestalten.

Es wird nöthig seyn, einige Augenblicke bei diesen Incrustationen zu verweilen. Ihre Bildung ist einfach und leicht verständlich. Aus der weiter unten angeführten Zusammensetzung des Geisirwassers ergiebt sich, dafs die Kieselerde in kohlensauren Alkalien und als Hydrat im Wasser aufgelöst vorkommt. Bei dem Erkalten des Wassers scheidet sich keine Spur von Kieselerde aus; erst bei dem Abdampfen in einer Schaale sondert sie sich in Gestalt einer feinen Kruste und zwar nur an den benetzten Rändern des Gefäfses ab, wo eine völlige Verdunstung eintritt, während die Flüssigkeit selbst erst bei

weit vorgeschrittener Concentration durch Kieselerdehydrat getrübt wird. Dieser anscheinend geringfügige Umstand ist für die Geisirbildungen von der gröfsten Wichtigkeit. Denkt man sich eine einfache incrustirende Thermalquelle, welche das Wasser von ihrem Bassin aus über eine flachgeneigte Bodenfläche ausgiefst, so ist es einleuchtend, dafs das Bassin, in welchem das stets erneuerte Wasser der Verdunstung nur eine höchst unbedeutende Oberfläche darbietet, von Kieselbildungen frei bleiben mufs, während seine, den Wasserspiegel überragenden Ränder, an denen die durch Capillarität eingesogene Feuchtigkeit leicht und schnell eintrocknet, sich mit einer Kieselerdekruste bekleiden. Weiterhin, wo das Wasser sich auf der die Quelle umgebenden Bodenfläche ausbreitet, nehmen die Incrustationen in dem Mafse zu, als seine Verdunstungsoberfläche wächst. Die dadurch bewirkte Bodenerhöhung setzt dem Abflufs des Wassers allmälig ein Hindernifs entgegen und leitet dasselbe gegen den tiefern Boden hin, wo das Spiel dieser Sinterbildungen sich von neuem wiederholt, bis die veränderten Niveauverhältnisse immer wieder einen Wechsel des Wasserabflusses herbeiführen. Da das Quellenbassin an dieser Incrustation keinen Antheil nimmt, so baut es sich, indem es sich mit einem Hügel von Kieseltuff umgiebt, zu einer tiefen Röhre auf, die, wenn sie eine gewisse Höhe erreicht hat, alle Bedingungen in sich vereinigt, um die Quelle in einen Geisir zu verwandeln. Ist eine solche Röhre, je nachdem es das ursprüngliche Verhalten der Quelle mit sich brachte, verhältnifsmäfsig eng, und wird sie von einer nicht zu langsam hervordringenden, durch vulkanische Bodenwärme von unten sehr stark erhitzten Wassersäule erfüllt, so mufs eine continuirliche Springquelle entstehen, wie man deren an vielen Orten in Island beobachtet. Denn man begreift leicht, dafs eine Quelle, welche ursprünglich an ihrer Mündung keine höhere, als die dem Atmosphärendruck entsprechende Temperatur besitzen konnte, sehr wohl, nachdem sie sich durch allmälige Incrustation mit einem Röhrenaufsatz

versehen, unter dem Drucke der in dieser Röhre ruhenden Flüssigkeit nun am Boden derselben eine über 100° C. steigende Temperatur erreichen kann. Die in der Tiefe des natürlichen Quellenschachts über 100° erhitzte aufsteigende, stets von unten her erneuerte Wassermasse einer solchen Quelle mufs, sobald sie die Mündung der Röhre durchströmt, eine dem verminderten Druck entsprechende Temperaturerniedrigung bis auf 100° C. erleiden, wobei der ganze Wärmeüberschufs über 100° zur Dampfbildung verwandt wird. Das Wasser dringt dann, durch die Expansivkraft dieser entwickelten Dämpfe gehoben mit demselben zu einem weifsen Schaum vermischt, in einem continuirlichen Strahle unter Brausen und Zischen aus der Quellenmündung hervor. Dieser Quellen giebt es unzählige in Island. Besonders reich daran ist das Reykholter Thal. Ich übergehe hier ihre nähere Betrachtung, da sie nur ein untergeordneteres Interesse darbieten. Ist dagegen die durch den Incrusiationsprocefs gebildete Geisirröhre hinlänglich weit, um von der Oberfläche aus eine erhebliche Abkühlung des Wassers zu gestatten und tritt der weit über 100° erhitzte Quellenstrang nur langsam in den Boden der weiten Röhre ein, so finden sich in diesen einfachen Umständen alle Erfordernisse vereinigt, um die Quelle zu einem Geisir zu machen, der periodisch durch plötzlich entwickelte Dampfkraft zum Ausbruch kommt, und unmittelbar darauf wieder zu einer längeren Ruhe zurückkehrt. Der grofse Geisir erscheint als die bedeutendste unter diesen Quellen, welche man als gleichsam natürliche Collectoren der Dampfkraft betrachten kann. Fig. I ist ein genau nach der Natur aufgenommener Durchschnitt desselben.

Unmittelbar nach erfolgter Eruption steigt das 1m bis 2m tief in der Röhre stehende Wasser allmälig während einiger Stunden bis an den Rand des Beckens, wo es ruhig in der Gestalt einer kleinen Cascade über den Konus abfliefst.

Es läfst sich zunächst leicht durch Versuche nachweisen, dafs die die Röhre erfüllende Flüssigkeitssäule fortwährend von unten durch eindringendes Wasser erhitzt wird, während es von oben an dem grofsen Wasserspiegel des Beckens eine stete Abkühlung erleidet. Diese letztere vermittelt sich in der Röhre selbst durch einen im obern Theil derselben auf- und absteigenden Strom, der im Centrum der Röhre als erhitzte Wassersäule empordringt, sich an der Oberfläche des Beckens gegen den Rand desselben hin verbreitet und nach der Abkühlung am Boden des Bassins in die Röhre zurückfliefst. Um diesen Strom nachzuweisen, reicht es hin, in den Mittelpunkt des Geisirbeckens einige Papierblättchen zu werfen, die sogleich auf der Oberfläche an den Rand getrieben und von da wieder am Boden der Röhre zugeführt werden.

Die Temperaturveränderungen, welche die jenem abkühlenden und erhitzenden Einflusse unterworfene Wassersäule in ihren verschiedenen Schichten während eines Intervalls zweier Eruptionen erleidet, haben den Gegenstand einer Reihe thermometrographischer Messungen ausgemacht, die Hr. Des Cloizeaux und ich am Geisir gemeinschaftlich ausgeführt haben. Das nachstehende Schema enthält einen Theil der von uns erhaltenen Resultate *) in übersichtlicher Zusammenstellung:

6. Juli 8h 20′ p. m.

Höhe über dem Boden	Temperatur
0,3 Met.	123°,6 C.
4,8 "	122°,7 "
9,6 "	113°,0 "
14,4 "	85°,8 "
19,2 "	82°,6 "

*) Die ausführlichen Resultate unserer Messungen sind von Hrn. Des Cloizeaux in den Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XIX mitgetheilt.

7. Juli 2h 55′ p. m.

Höhe über dem Boden	Temperatur
0,3 Met.	127°,5 C.
5,0 „	123°,0 „
9,85 „	120°,4 „
14,75 „	106°,4 „
19,55 „	85°,2 „

7. Juli 7h 58′ p. m.

Höhe über dem Boden	Temperatur
0,3 Met.	126°,5 C.
5,0 „	?
9,85 „	121°,8 „
14,75 „	110°,0 „
19,55 „	84°,7 „

Es ergiebt sich daraus:

1) dafs die Temperatur der Geisircolonne, wie schon Lottin und Robert beobachteten, von unten nach oben abnimmt,

2) dafs, kleine Störungen abgerechnet, die Temperatur an allen Punkten der Säule mit der nach der letzten Eruption verflossenen Zeit in stetem Steigen begriffen ist,

3) dafs dieselbe an keinem Punkte, selbst bis einige Minuten vor der grofsen Eruption, in der ruhenden Wassersäule den Kochpunkt erreicht, der dem Atmosphären- und Wasserdruck am Orte der Beobachtung entspricht,

4) dafs die Temperatur in der mittleren Höhe des Geisirrohrs dem daselbst der drückenden Wassersäule entsprechenden Kochpunkte am nächsten liegt, und um so näher rückt, je mehr der Zeitpunkt einer grofsen Eruption herannaht.

Ich habe es (Fig. II) versucht, diese Verhältnisse durch gebrochene, auf ein Coordinatensystem bezogene Linien graphisch darzustellen: die Abscissenlinie entspricht dem von der Oberfläche nach dem Boden hin zunehmenden Wasserdruck mit Einschlufs des Atmosphärendrucks in Metern, die Coordinaten bezeichnen die bei diesen Druckkräften im Geisirrohr beobachteten

Temperaturen. Die Curve 1 stellt die Temperaturen dar, bei welcher die Wassersäule auf ihre ganze Erstreckung hin in's Kochen gerathen würde, die gebrochenen Linien 2, 3 und 4 endlich die beobachteten Temperaturen der Wassersäule in den respectiven Zeiten von 10', 5h 31', und 23h 13', vor einer grofsen Eruption.

Fafst man zunächst die Periode in's Auge, welche der Eruption unmittelbar vorangeht, so ergiebt sich, dafs nur ein sehr geringer Anstofs nöthig ist, um einen grofsen Theil der Wassersäule plötzlich zum Kochen, und, wie sich sogleich ergeben wird, in Eruption zu versetzen. Jede Ursache nämlich, welche diese Wassercolonne nur um einige Meter emporhebt, mufs diese Wirkung zur Folge haben. Denkt man sich z. B., eine solche Hebung um 2m, so wird die über dem Punkt a Fig. II drückende Flüssigkeitssäule um die Höhe a b verkürzt. Die Temperatur a der nun unter einem um a b geringeren Druck befindlichen Wasserschicht liegt jetzt um b c oder ungefähr 1° über dem entsprechenden Kochpunkt des Wassers. Dieser Ueberschufs von 1° wird daher sogleich zur Dampfbildung verwendet, und erzeugt im vorliegenden Fall, wie eine leichte Rechnung zeigt, aus einer 1m hohen Wasserschicht eine ungefähr gleich hohe Dampfschicht, um deren Höhe die sämmtlichen Druckkräfte abermals verringert werden. Durch diese Druckverminderung wird ein neuer, namentlich auch tieferliegender Theil der Wassersäule über den Kochpunkt versetzt; es erfolgt eine neue Dampfbildung, die abermals eine Verkürzung der drückenden Flüssigkeitsschichten zur Folge hat, und so in ähnlicher Weise fort, bis das Kochen von der Mitte des Geisirrohrs bis nahe an den Boden desselben fortgeschritten ist, vorausgesetzt, dafs nicht andere Umstände diesem Spiele schon früher ein Ziel setzen.

Ist es aus diesen Betrachtungen einleuchtend, dafs die Wassersäule im Geisirrohr vom Mittelpunkte aus auf eine gewisse Erstreckung hin plötzlich in's Kochen gerathend, durch den dabei

gebildeten Dampf gehoben, successiv unter den Druck einer Atmosphäre gelangt, so läfst sich andererseits durch eine einfache Rechnung nachweisen, dafs die bei diesem plötzlich eintretenden Verdampfungsprocefs entwickelte mechanische Kraft mehr als hinreichend erscheint, um die ungeheuere Wassermasse des Geisirs bis zu der erstaunenswerthen Höhe emporzuschleudern, welche diesen schönen Eruptionsphänomenen einen so grofsartigen Charakter verleiht. Es läfst sich nämlich die Gröfse dieser Kraft leicht ermessen, wenn man aus den oben mitgetheilten Versuchen, mit Hülfe der latenten Wärme und des specifischen Gewichts des Wasserdampfs, die Höhe der Dampfsäule berechnet, welche beim Aufsteigen eines Abschnitts der Wassersäule bis zur Mündung des Geisirrohrs aus dieser Wassersäule entwickelt wird. In der That, nennt man h die Höhe einer solchen Wassersäule im Geisirrohr, t die *mittlere* Temperatur derselben im Centesimalgraden, w die latente Wärme des Wasserdampfs, s die Dichtigkeit desselben, verglichen mit der des Wassers, und α den Ausdehnungscoëfficienten des Dampfes, so ergiebt sich der Wärmeüberschufs des Wassers über den Kochpunkt desselben bei dem Drucke einer Atmosphäre zu $t - 100$. Die Höhe des Abschnitts der Wassersäule h aber, welche sich an der Geisirmündung, d. h. unter dem Drucke einer Atmosphäre, durch die Wärmemenge $t - 100$ in Dampf verwandeln würde, verhält sich zu der ganzen Höhe der in Betracht genommenen Wassersäule h wie $(t - 100) : w$. Es verdampft daher für die mittlere Temperatur t, wenn das Wasser unter einen Atmosphärendruck gelangt, eine Wassersäule von der Höhe $\frac{h\,(t-100)}{w}$.

Daraus ergiebt sich unmittelbar die Höhe der gesuchten Dampfsäule H bei 100° und 0m,76 zu:

$$H = \frac{h\,(t - 100)\,(1 + 100\,\alpha)}{w\,s}.$$

Wendet man diese Formel auf die durch Beobachtung gefundenen Zahlenwerthe an, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dafs in der einer Eruption unmittelbar vorangehenden Zeit eine nur 12m lange Wassersäule, welche sich in einer Höhe von 5m über dem Boden der Röhre bis zu 17m über denselben erstreckt, eine 636m8 hohe Dampfsäule (zu 100° und einem Atmosphärendruck angenommen) vom Querschnitt des Geisirrohrs erzeugt, die sich als continuirlich wirkende Triebkraft aus der emporgeprefsten Wassermasse entwickelt hat, wenn deren unterer Theil an die Geisirmündung gelangt ist. Die ganze Geisircolonne von dem Punkt an gerechnet, wo ihre Temperatur 100° C. beträgt, bis zum Boden, würde nach einer ähnlichen Rechnung eine solche Dampfsäule von 1041m Höhe *) erzeugen. Dafs diese ungeheuere Kraft sich nicht in einem einzigen Eruptionsstrahl erschöpfen kann, ist leicht begreiflich, denn die in der Luft abgekühlten Wasserstrahlen des Ausbruchs stürzen fortwährend in das Geisirrohr zurück und unterbrechen die Kraft der empordringenden Dampfsäule auf Augenblicke dadurch, dafs der Dampf in dem abgekühlten zurückstürzenden Wasser so lange condensirt wird, bis die Temperatur des letztern wieder auf den Kochpunkt gestiegen ist, und es dadurch von Neuem die Fähigkeit erlangt, emporgeschleudert zu werden. Dafs die Discontinuität der gleichsam in successiven Schüssen aus dem Rohr hervorbrechenden Wassergarben in der That diesem Umstande beizumessen ist, davon kann man sich leicht durch die Wahrnehmung überzeugen, dafs zwischen den einzelnen emporsteigenden Strahlen das Wasser aus dem Bassin in die Röhre

---

*) Ich habe der Einfachheit wegen bei dieser Berechnung angenommen, dafs die Temperatur des Wassers im Geisirrohr nicht in stetigen Curven, sondern in gebrochenen Linien wachse. Bei der ersteren Annahme giebt die Rechnung natürlich eine noch etwas höhere Dampfsäule.

zurückströmt, und selbst auf Augenblicke mit Gewalt von derselben eingesogen wird. Diese Erscheinung erklärt zugleich die oft auf einen Zeitraum von mehr als fünf Minuten verlängerte Dauer der grofsen Eruptionen.

Sehen wir nun, durch welche Ursache die Wassercolonne jene Hebung erleidet, die den ersten Anstofs zur Eruption giebt. Ein grofser Theil der Isländischen Thermen zeigt die leicht erklärliche Eigenthümlichkeit, dafs sich periodisch an gewissen Stellen in dem Wasser des Quellenbassins eine Anzahl grofser Dampfblasen bildet, die bei dem Aufsteigen in eine obere kältere Schicht plötzlich wieder condensirt werden. Es entsteht dadurch stets eine kleine Detonation, die von einer halbkugelförmigen Hebung und gleich darauf wieder erfolgenden Senkung der Wasseroberfläche begleitet ist. Auch der grofse Geisir ist durch eine periodische Folge solcher Dampfdetonationen charakterisirt, die erst vier bis fünf Stunden nach einer grofsen Eruption ihren Anfang nehmen, und sich dann in Zwischenzeiten von ein oder zwei Stunden bis zum nächsten Ausbruch, dem sie stets in rascher Folge und grofser Heftigkeit unmittelbar vorangehen, wiederholen. Die Erklärung der Periodicität dieser Detonationen bietet keine Schwierigkeiten dar. Sie ergiebt sich leicht aus dem Umstande, dafs wenn in den Zuführungskanälen des Geisirrohrs eine Wasserschicht unter dem andauernden Einflusse der vulkanischen Bodenwärme in's Kochen geräth, und der gebildete Dampf bei dem Aufsteigen in die höheren kälteren Wassermassen wieder condensirt wird, die Temperatur dieser kochenden Schicht durch die in ihr stattgehabte Dampfbildung so weit erniedrigt wird, dafs sie, nach der Condensation der im Wasser aufsteigenden Dämpfe wieder dem ursprünglichen höheren Drucke ausgesetzt, eine längere Zeit nöthig hat, um von Neuem bis zum Siedepunkt erhitzt zu werden. Die durch diesen Umstand bewirkte periodische Hebung der Wassermasse im Geisir pflegt der durchschnittlichen Wassermasse nach zu urtheilen, welche

dabei aus der Mündung der Röhre in Gestalt eines konischen Wasserberges hervordringt, selten mehr als ein bis zwei Meter zu betragen. Eine solche Hebung ist aber, wie ein Blick auf die graphische Darstellung Fig. II zeigt, nicht eher im Stande, irgend eine Wasserschicht in eine Höhe zu versetzen, wo sie in Folge der daselbst stattfindenden Druckverminderung in's Kochen gerathen könnte, bis die Wassermasse durch allmälige Erhitzung die Temperatur der gebrochenen Linie 2 angenommen hat, welche einige Minuten vor der wirklich eintretenden Eruption in der That beobachtet wurde. Alle übrigen dieser Periode vorangehenden Hebungen dagegen werden nur im Stande seyn, die untern erhitzten Wassermassen durch Stofs in den obern Theil der Geisirröhre theilweise emporzutreiben, wo diese Massen unter dem verminderten Drucke in's Kochen gerathen, und die kleinen mit geringen Eruptionen verbundenen Aufkochungen bewirken, die man zwischen den gröfseren Ausbrüchen beobachtet. Diese kleinen Eruptionen sind daher gleichsam mifslungene Anfänge der grofsen, die sich von dem Ausgangspunkte der Dampfbildung, wegen der noch zu niedrigen Temperatur der Wassersäule, nur auf kurze Erstreckungen hin fortpflanzen können.

Fafst man alle diese Erscheinungen, welche die Geisireruptionen darbieten, in ihrem Zusammenhange auf, so kann man keinen Augenblick daran zweifeln, dafs der Hauptsitz der mechanischen Kraft, durch welche die in kochenden Schaum verwandelte Wassermasse emporgeschleudert wird, sich in der That im Geisirrohr selbst befindet. Diese Ansicht findet eine sehr schöne Bestätigung in der Art und Weise, wie sich das Wasser während der Ausbrüche in Bewegung setzt.

Ich habe wiederholt, um über diese innern Vorgänge Aufschlufs zu erhalten, mit Bändern bezeichnete einige hundert Gramm schwere Steine an dünnen Fäden in verschiedenen Tiefen der mit Wasser gefüllten Geisirröhre aufgehängt, und an den Boden derselben versenkt. Von allen diesen Steinen waren

es stets nur die an der Oberfläche befindlichen, welche bei den grofsen oft über 100 Fufs hohen Eruptionen aus der Quelle geschleudert wurden, während die in gröfseren Tiefen, namentlich am Boden befindlichen, niemals wieder zum Vorschein kamen. Kilogrammschwere Steine dagegen, welche man in das Geisirbecken legt, werden in den Intervallen der einzeln hervorbrechenden Strahlen mit der vom Geisirrohr abwechselnd eingesogenen Wassermasse des Beckens dem Rohre zugeführt und aus diesem wieder emporgeworfen. Diese anscheinend auffallende Thatsache steht mit der Erzeugung der Eruptionsstrahlen innerhalb des Rohres in völligem Einklange. Das Gemenge von Dampf und Wasser, aus denen diese Strahlen bestehen, mufs in dem Mafse, als die Ausdehnung und Entwickelung des Dampfes nach der Geisirmündung hin zunimmt, mit stets beschleunigter Geschwindigkeit sich bewegen, so dafs die bewegte Flüssigkeit an der Mündung schwere Gegenstände mit sich fortführen kann, die sie in gröfseren Tiefen noch nicht aufwärts zu bewegen fähig ist. Mufs man nach diesen Versuchen das Quellenrohr selbst als den eigentlichen Heerd der mechanischen Kraft betrachten, die das Spiel der periodischen Eruptionen unterhält, so läfst es sich auf der andern Seite eben so wenig verkennen, dafs, wo auch immer dieser Hauptquellenschacht durch seitliche Canäle mit erhitzten Wassermassen des Bodens communiciren mag, dieses Wasser während des bei der Eruption verminderten Druckes bedeutende Dampfmassen zu entwickeln und dem Eruptionsapparate zuzuführen im Stande ist, wodurch nothwendiger Weise die Ausbrüche eben so sehr an Kraft gewinnen, als an Regelmäfsigkeit, was ihre Intermittenz und Dauer anbelangt, verlieren müssen. Dafs solche Dampfentwickelungen in der That bei den Eruptionen mitwirken, darauf deutet die merkwürdige Thatsache hin, dafs die empordringenden Wasserstrahlen bei heftigen Ausbrüchen in einer rotirenden Bewegung begriffen sind, die sich nicht wohl anders als durch seitliche Dampfein-

strömungen erklären läfst. Man kann diese wirbelnde Bewegung zwar nicht durch die dichten Dampfwolken hindurch beobachten, welche die hervorbrechende Wassermasse umhüllen, allein ich habe sie durch einen Versuch zufällig nachweisen können, den ich ursprünglich in der Absicht anstellte, um den Druck am Boden der Geisirröhre während einer grofsen Eruption durch ein eigenthümliches kleines Maximummanometer *) zu messen, das an einem Seil im Mittelpunkte der Quelle bis fast auf den Boden derselben herabgelassen war. Eine Anzahl Steine, die ich zugleich im Umkreise der Röhre an deren Wandung vermittelst dünner Fäden herabgelassen hatte, trennten sich von diesen Fäden, ohne mit dem Wasser herausgeschleudert zu werden. Die Fäden selbst aber, welche parallel mit dem Seile in einem Abstande von 1,5 Meter im Umkreise der Geisirröhre herabhingen, hatten sich während der Eruption zu einem unentwirrbaren Knäul um das in der Mitte niedergehende Seil des Manometerapparates geschlungen, was auf das Bestimmteste eine Wirbelbewegung der Wassersäule anzeigt. Mit diesem Umstande scheint die äufsere Erscheinung der Ausbrüche in der engsten Beziehung zu stehen. Es liegt darin unstreitig der Grund jener tangentialen Ausbreitung der emporschiefsenden Strahlen, die sich nicht selten bis über den Rand des Tuffbeckens seitlich ausbreiten, so dafs die Eruptionen dadurch mehr die Form der Erscheinung annehmen, welche die Franzosen in der Feuerwerkerei mit dem Namen bouquet de feu bezeichnen.

Ueberblickt man die Bedingungen, von denen die Thätigkeit dieser Eruptionsquellen abhängt, so wird man sich nicht versucht

---

*) Diese Druckmessung mifsglückte, obwohl es dabei gelang, die Temperatur in der Tiefe während dieser Eruption zu bestimmen. Bei dem Strokkr dagegen ist es mir gelungen, diesen Versuch, den ich hier übergehe, weil er eine weitläufige Beschreibung des dabei angewandten Apparates nothwendig machen würde, auszuführen.

fühlen können, eine besondere Regelmäfsigkeit in der Gröfse, Dauer, und Aufeinanderfolge ihrer Ausbrüche und Dampfdetonationen *) vorauszusetzen. Der unter dem Einflusse wechselnder Witterungsverhältnisse veränderliche Wasserzuflufs der Quellen, und die von der Temperatur und Stärke der Luftströmungen abhängende Oberflächenabkühlung **) des Wassers mufs auf das Tiefste in das wandelbare Spiel dieser Erscheinungen eingreifen. Und wenn auch die Abhängigkeit der Eruptionen von meteorologischen Einflüssen, wie sie die umwohnenden Landleute annehmen, noch nicht als durch zuverlässige Beobachtungen erwiesen angesehen werden kann, so würde doch eine nach dieser Richtung hin ausgedehnte Untersuchung, auf die der Reisende leider seine Thätigkeit nicht wenden kann, gewifs nur auf eine neue Bestätigung der Theorie führen, deren Grundzüge ich eben zu entwickeln versucht habe.

Hält man diese Theorie mit der alten Geisirhypothese zusammen, so begreift man um so weniger, wie sich die letztere so lange hat in der Wissenschaft erhalten können, als sich die Widersprüche nicht verkennen lassen, in denen sie mit Thatsachen steht, welche man bei jeder Eruption zu beobachten Gelegenheit hat. Die jener Hypothese entsprechende Vorstellung von unterirdischen Dampfkesseln, welche abwechselnd bald mit Dampf, bald mit Wasser erfüllt seyn sollen, ist nämlich ganz unverträglich mit der einfachen Beobachtung, dafs die bei den Eruptionen über den Rand des Bassins geschleuderten Wassermassen vollkommen der unmittelbar darauf eintretenden Niveau-

*) Ich unterlasse es hier auf diesen Gegenstand näher einzugehen, da Hr. Descloizeaux die Zahlenresultate unserer gemeinschaftlichen Beobachtungen über die Periodicität dieser Erscheinungen während der Dauer unseres Aufenthalts am Geisir vom 3. bis zum 14. Juli bereits mitgetheilt hat.

**) Die Temperatur des Wassers im Geisirbecken wechselte an der Oberfläche bei den Beobachtungen von 76° C. bis zu 89° C.

erniedrigung des Wassers entsprechen, und daher das von jener Hypothese nothwendig geforderte Zurücktreten des Wassers in dem supponirten unterirdischen Dampfkessel in der Wirklichkeit gar nicht Statt findet. Es könnte daher überflüssig erscheinen, noch eine andere Beobachtung zu erwähnen, welche die völlige Unhaltbarkeit der bisherigen Ansicht darthut, wenn nicht daraus zugleich ganz in Uebereinstimmung mit der eben entwickelten Theorie gefolgert werden könnte, dafs der untere Theil des Geisirs oft gar nicht an der stürmischen Bewegung Theil nimmt, welche sich während der grofsen Eruptionen im oberen Theile desselben kund giebt. Es ist mir nämlich geglückt, während eines Ausbruchs, der eine Höhe von 43,3 Meter erreichte, einen behufs einer Manometermessung mit engesenkten Thermometrographen unversehrt in der Tiefe der Geisirröhre zu erhalten, und daran eben so wie dicht vor dem Ausbruch eine um mehr als 9° C. niedrigere Temperatur zu beobachten, als dem Kochpunkte an dieser Stelle entsprochen haben würde — eine Beobachtung, die eine Ungereimtheit in sich schliefst, wenn man im Sinne der alten Hypothese annehmen wollte, dafs das an einer tiefern Stelle kochende Wasser, von unten in das Geisirrohr geprefst, die Eruption bewirke.

Der Strokkr, nächst dem Geisir die gröfste Eruptionsquelle in Island, liegt bekanntlich nur einige hundert Schritte von diesem entfernt. Der Bau desselben bietet Eigenthümlichkeiten dar, die auf seinen Mechanismus von besonderm Einflufs sind. Fig. III bezeichnet einen Durchschnitt der Quellenröhre, wie er sich aus den von Hrn. Descloizeaux und mir angestellten Sondirungen ergeben hat. Das Rohr ist nur 13m,55 tief und nicht wie bei dem Geisir cylindrisch, sondern in der Art trichterförmig, dafs sein Durchmesser an der Mündung 2m,4, in einer Tiefe von 8m,3 aber nur noch 0m,26 beträgt. Das Wasser, dessen Niveau 3m bis 4m,5 unter der Mündung steht, hat keinen Abflufs und wird nur durch die Eruptionen entleert. Da die gesammte, einer

Sondirung zugängliche Wassersäule fortwährend in heftigem Sieden begriffen ist, so müssen die verschiedenen Temperaturen derselben constant bleiben und dem in den einzelnen Schichten stattfindenden Drucke entsprechen. Bei den nachstehenden Messungen, welche Hr. Descloizeaux und ich unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln angestellt haben, ist daher auch auf die Zeit nicht Rücksicht genommen, welche seit der letzten Eruption verflossen war:

Höhe vom Boden	Temperatur	Wasserdruck
0,00 Met.	115,0° C.	(Eruption)
0,35 „	113,9° „	15,6 Met.
2,95 „	114°,2 „	15,1 „
4,65 „	113°,7 „	15,6 „
6,20 „	109°,3 „	13,6 „
8,80 „	99°,0 „	10,2 „

Aus diesen Versuchen ergiebt sich zunächst:

1) dafs in dem obern weiten Theile des Strokkrrohrs der Siedepunkt der Wasserschichten, ganz wie es die Theorie fordert, dem auf denselben lastenden Drucke entspricht,

2) dafs in dem untern engern Theile des Rohres die Temperatur vom Boden bis zu 4m,6 Höhe mit kleinen Veränderungen sich gleich bleibt,

3) dafs die dort auf eine Erstreckung von 4m,6 sich gleichbleibende, im Mittel ungefähr 114° C. betragende Temperatur dem Siedepunkte einer unter einem Druck von 16m,5 Wasserhöhe befindlichen Wassermasse entspricht,

4) dafs wenn man sich, wie es bei der vorstehenden Druckberechnung geschehen ist, den unteren engen Kanal bis zu 4m,65 mit zuströmendem Dampf erfüllt denkt, der auf diesem Dampf lastende Wasserdruck in der That nahe an 16m,5 (ungefähr 15m,5) beträgt,

5) dafs während einer Eruption von 48,7 Met. Höhe die Temperatur am Boden des engen Kanals bis auf 115° C. stieg.

Man kann daher nicht daran zweifeln, dafs der untere enge Theil des Strokkrtrichters von einem empordringenden Dampfstrahl erfüllt ist, der die in verschiedenen Höhen sich gleichbleibende Temperatur an dieser Stelle bedingt, während das im oberen Trichter von diesem Dampfstrahle getragene Wasser durch denselben fortwährend im Kochen erhalten wird.

Die Kraft aber, welche die periodischen grofsen Eruptionen bedingt, mufs in gröfsern für directe Versuche unzugänglichen Tiefen ihren Sitz haben. Es läfst sich diefs schon aus dem Umstande folgern, dafs, wenn man den Dampfcanal durch Erde, Steine und Rasen verstopft, nach 20 — 30 Minuten eine grofse Eruption erfolgt, welche die Verstopfung des Canals fortschleudert, und nachdem sie zuerst das schlammige Wasser des Trichters ausgeworfen, krystallhelle Wasserstrahlen oft an 57 Meter hoch emportreibt. Dafs diese demnach unterhalb des allein noch den Messungen zugänglichen Dampfcanals hervorbrechenden Eruptionen durch eine dem Geisirapparat ganz ähnliche Vorrichtung periodisch in Thätigkeit gesetzt werden können, leuchtet von selbst ein, wenn man erwägt, dafs die Bedingungen der an dem obern Theile dieses unterirdischen Apparats nöthigen Abkühlung des Wassers durch den dort stattfindenden Verdampfungsprocefs selbst gegeben sind. Allein auf den Mechanismus eines solchen Apparats näher einzugehen halte ich um so mehr für überflüssig, als eine solche Betrachtung auf Annahmen führen würde, die sich nicht — wie bei dem grofsen Geisir — durch directe Messungen beweisen lassen.

Aufser diesen periodischen Stofsquellen, wie man sie nennen könnte, als deren Prototyp der grofse Geisir und Strokkr betrachtet werden kann, giebt es noch eine andere Art intermittirender Thermen, deren Thätigkeit sich nicht durch plötzlich eintretende unterirdische Dampfdetonationen anzukündigen pflegt, und deren Eruption keineswegs durch stofsweises auf eine kurze Zeitdauer beschränktes Hervorbrechen der siedenden

Wassermassen charakterisirt ist. Der Litli Geisir (kleine Geisir), welcher der Quellengruppe von Reykir angehört, bietet eins der ausgezeichnetsten Beispiele dieser Art dar. Auch diese Quelle entspringt im Palagonitgebirge und ist die zweithöchstgelegene gegen die nordöstliche Bergwand hin, an deren Fufs sich die ausgedehnten Kieseltuffablagerungen zu Reykir anlehnen. Man erblickt hier eine konische Tufferhöhung, deren kleiner Quellenkrater theilweise mit Steinen zugeworfen ist. Zwischen diesen Steinen, die zeitweise nicht mit Wasser bedeckt sind, und eine nur unbedeutende Wasserdampfentwickelung zeigen, prefst sich der kochende Wasserstrahl periodisch hervor. Die Eruptionen wiederholten sich am 24. und 25. Juni 1846, wo ich die Quellen zu beobachten Gelegenheit hatte, mit grofser Regelmäfsigkeit in Zwischenzeiten von 3 Stunden 45 Minuten, und zwar so, dafs Morgens zwischen 9^h und 10^h die Haupteruption erfolgte, gegen welche die übrigen an Ausdehnung und Schönheit weit zurücktraten. Ihre Annäherung giebt sich durch eine allmälig zunehmende Wasserdampfentwickelung und durch ein unterirdisches plätscherndes Geräusch zu erkennen. Dann dringt kochender Wasserschaum mit den Dämpfen hervor, der in langsamen Perioden steigend und fallend sich immer höher und höher erhebt, bis er nach etwa zehn Minuten, wo die Erscheinung ihre gröfste Entwickelung erreicht hat, in vertikal und seitlich aufspritzenden Garben gegen 30 — 40 Fufs hoch emporsteigt. Dann nehmen die Strahlen an Umfang und Höhe in ähnlicher Weise ab, wie sie sich erhoben, bis die Quelle nach zehn Minuten zu ihrer alten Ruhe zurückkehrt. Diese Erscheinung tritt zwar zurück gegen die gewaltigen Ausbrüche des grofsen Geisirs, der eine Garbe kochenden Wassers von mehr als 28 Fufs Umfang über 100 Fufs hoch in ihren äufsersten Strahlenspitzen gen Himmel treibt, allein an Schönheit steht sie diesen kaum nach: das betäubende Zischen und Brausen, mit dem die kochenden

Wasserstrahlen aus dem Quellenkrater hervorbrechen, und durch das man deutlich hindurch das Rauschen der durch die Gewalt der Dämpfe zerstäubten, in Regenschauern herabfallenden Wassermasse unterscheidet — die glänzenden Regenbogen, die durch den Reflex der Sonnenstrahlen mit stets wechselnder Stärke in den herabrauschenden Tropfen auf Augenblicke entstehen, um eben so schnell wieder unter den rollenden Dampfmassen zu verschwinden, — die dichtgeballten Dampfwolken selbst, die von dem Wasserstrahl emporwirbeln, und dem Spiel der Winde preisgegeben, sich scharf gegen den Hintergrund der dunkeln Bergwand abgrenzen — der mattfarbige Halo endlich, welchen der Beobachter zu Häupten seines schwankenden riesigen Schattens auf diesen Wolken gewahrt, und der nur ihm selbst, nicht seinem Nachbar sichtbar ist — Alles diefs gewährt einen überraschend grofsartigen und schwer zu beschreibenden Eindruck.

Dafs diese Quelle nicht durch dieselben Ursachen in Thätigkeit erhalten wird, welche die Eruptionen des grofsen Geisirs bedingen, leuchtet ein, wenn man die Dauer ihrer Ausbrüche, das langsame aber stetige Wachsen und Abnehmen derselben, und die grofse Regelmäfsigkeit ihrer Periodicität in's Auge fafst. Alle diese Erscheinungen stehen dagegen in völligem Einklange mit der von Mackenzie zuerst aufgestellten und später von vielen Andern weiter ausgebeuteten Hypothese unterirdischer Dampfkessel, die man, wie ich nachgewiesen zu haben glaube, sehr mit Unrecht zur Erklärung der Eruptionen des grofsen Geisirs benutzt hat. Für den Litli Geisir und die grofse Zahl ähnlicher Quellen, welche sich in Island finden, dürfte diese Hypothese daher Geltung gewinnen können. Da es indessen nicht in dem Plane dieser Arbeit liegt, eine Vorstellungsweise zu erörtern, die als bekannt vorausgesetzt werden kann, und deren Werth so lange dahingestellt bleiben mufs, bis es möglich sein wird, denselben durch directe Versuche zu prüfen, so wende

ich mich sogleich zu einer andern Form der Kieselquellen, die gleichsam das letzte Stadium dieser Bildungen bezeichnen.

Ich habe oben gezeigt, wie die incrustirenden Thermalquellen von hoher Temperatur sich im Laufe der Jahrhunderte mit Geisirapparaten versehen, und dadurch in continuirliche und intermittirende Eruptionsquellen übergehen müssen. Die Entwickelungsgeschichte dieser Erscheinungen ist indessen noch keineswegs mit diesem Ergebnifs geschlossen. Die Kieseltuffbildungen schreiten unaufhörlich fort, bis die Geisirapparate und der umliegende Boden eine Höhe erreichen, die der Eruptionsthätigkeit der Quelle dadurch ein Ziel setzt, dafs das Verhältnifs der drückenden Wassersäule zu der vom Boden ausgehenden Erhitzung ein anderes wird. Sobald der Wärmezuflufs von unten und die Abkühlung an der Oberfläche sich soweit das Gleichgewicht halten, dafs die Temperatur der Wassermasse an keiner Stelle den Kochpunkt mehr zu erreichen vermag, hört das Spiel der Quelle von selbst auf. Es entstehen grofse Tuffreservoire, die mit heifsem stagnirenden oder abfliefsenden Wasser erfüllt sind, und deren Tiefe und Gestaltung von den Zufälligkeiten der Ueberrindungen und Stalaktitenbildungen, oder von Einsenkungen abhängt, die dadurch besonders begünstigt werden, dafs Massen von Palagonit in der Form von löslichen Salzen und Kieselerde mit dem Wasser unaufhörlich aus der Tiefe zu Tage gefördert werden.

Brechen solche Quellen in Folge ihres stets wachsenden hydrostatischen Druckes an tiefern Punkten hervor, so verschwinden sie an ihrem ursprünglichen Orte ganz, oder zeigen die Spuren ihrer frühern Thätigkeit nur noch in den verschütteten Vertiefungen ihrer oft mächtigen Kieseltuffablagerungen, auf denen die Quellenthätigkeit erloschen oder dem Erlöschen nahe ist. Unter den vielen Beispielen, welche sich für diese Vorgänge aufweisen lassen, will ich nur das Terrain des grofsen

Geisir erwähnen. Die mächtigen Kieseltuffablagerungen mit ihren kaum noch sichtbaren Quellvertiefungen, welche sich daselbst hoch am Abhange des Bjarnarfell entlang ziehen, deuten auf solch eine frühere grofsartige Quellenthätigkeit hin, welche bereits jene letzte Entwickelungsperiode durchlaufen hat, mit der diese Erscheinungen wieder vom Schauplatz ihrer Wirksamkeit verschwinden. Weiter abwärts, oberhalb des gegenwärtig in voller Thätigkeit begriffenen Quellenbezirks, erblickt man noch mehrere solcher mit heifsem Wasser erfüllter Behälter, in deren Tiefe man noch die alten Geisirmündungen hindurchschimmern sicht, über die sie sich durch den stets anwachsenden Kieselabsatz im Laufe der Jahrhunderte aufgebaut haben. Diese Quellen, die sich an vielen Orten Islands, besonders ausgezeichnet aber zu Reykir, wiederholen, sind von unbeschreiblicher Schönheit. In der Tiefe der klaren aquamarinblauen, durch kein Aufwallen getrübten Wassermasse dieser Becken, aus denen ein leichter Dampf sich erhebt, erblickt man am Boden, inmitten der phantastischen Formen weifser Stalactitenwände, die dunkeln Umrisse der einst den Mund eines Geisirs bildenden Oeffnung, die sich in einer dem Auge unerreichbaren Tiefe verliert. Nirgends tritt die schöne grünlich blaue Färbung des Wassers in gröfserer Reinheit auf, als in diesen Quellen.

Einige Betrachtungen über den Grund derselben dürften daher an dieser Stelle nicht überflüssig seyn.

Das chemisch reine Wasser ist nicht, wie man gewöhnlich anzunehmen pflegt, farblos, sondern besitzt von Natur eine rein blaue Färbung, die indessen so wenig intensiv erscheint, dafs sie erst dann dem Auge sichtbar wird, wenn das Licht durch eine Wasserschicht von bedeutender Dicke dringt. Man kann sich von dieser Thatsache leicht überzeugen, wenn man in eine etwa zwei Zoll weite, zwei Meter lange, inwendig mit Kienrufs und Wachs geschwärzte Glasröhre, deren unteres mit einem Kork verschlossenes Ende ½ Zoll weit von der Wachsbedeckung

frei gelassen ist, einige weifse Porcellanstückchen wirft, die mit chemisch reinem Wasser gefüllte Röhre vertical in eine weifse Porcellanschaale stellt, und die Porcellanstückchen, welche mithin nur durch weifses Licht von unten beleuchtet sind, durch die zwei Meter lange Wassersäule hindurch betrachtet. Das ursprünglich weifse Object zeigt unter diesen Umständen eine rein blaue Farbe, welche in dem Mafse an Itensität abnimmt, als man die Wassersäule verkürzt, so dafs die Farbennuançe zuletzt zu schwach wird, um noch wahrgenommen werden zu können. Dieselbe blaue Färbung giebt sich sogleich zu erkennen, wenn man das weifse Object durch die Wassersäule hindurch von der Sonne bescheinen läfst, und dasselbe am Boden der Röhre durch eine in dem schwarzen Ueberzuge befindliche kleine Oeffnung betrachtet. Die blaue Farbe, welche das Wasser so häufig in der Natur zeigt, kann daher nichts weniger als befremdend erscheinen. Es drängt sich vielmehr die Frage auf, warum sie nicht allerorten sich darbietet und bei so vielen Gewässern fehlt, warum sie, wie in den Seen der Schweiz, in den Geisirn Islands und der Südseeinseln, durch alle Nuançen hindurch in Grün übergeht, während die Färbung des Mittelländischen und Adriatischen Meeres unter Umständen dem dunkeln Blau einer Indiglösung an Tiefe nicht nachsteht. Diese Frage ist nicht schwer zu beantworten. Klarheit und bedeutende Tiefe der Gewässer sind die ersten, wenn auch nicht einzigen Bedingungen des Hervortretens ihrer natürlichen Farbe. Wo jene fehlen, fehlt auch diese. Die kleinste Menge farbiger Bodenbestandtheile, die das Wasser als Sand oder Schlamm mit sich führt, Huminstoffe, die es wenn auch in der geringsten Menge gelöst enthält, Reflexe eines dunkeln oder starkgefärbten Untergrundes reichen hin, die natürliche Farbe zu verdecken, oder zu verändern. Niemandem ist es unbekannt, dafs die gelbrothe Farbe der Gewässer, welche die untere Gruppe der Triasformation durchströmen, von dem in Suspension mit fortgeführten, eisenoxydhydrathaltigen Schlamm

des bunten Sandsteins herrührt. Aus demselben Grunde erscheinen die ungeheuern Gletscherströme Islands, zur grofsen Unbequemlichkeit des Reisenden, der sie in diesen verödeten Gegenden, wo es weder Wege noch Brücken giebt, zu durchreiten sich gezwungen sieht, undurchsichtig und milchweifs von dem Detritus der dunkeln vulkanischen Gesteine, die unter der Wucht der niedergehenden Gletschermassen zu einem weifsen Pulver zermahnt als weifser Schlamm und Sand bis zum Meere fortgeführt werden, wo sie in Gestalt weit ausgedehnter Deltas sich wieder absetzen.

Nicht minder sieht man die natürliche Farbe der kleinen Landseen in den norddeutschen Moorebenen verdeckt durch eine schwache Färbung, die von den aus dem Torf aufgelösten huminartigen Stoffen herrührt. Diese Gewässer erscheinen oft bräunlich oder schwarz, wie das Wasser in den meisten Krateren der Eifel und Auvergne, deren dunkele Lavagesteine den Reflex des einfallenden Lichtes verhindern. Man begreift daher leicht, dafs nur da, wo diese störenden Einflüsse fehlen, die Farbe des Wassers in ihrer ganzen Schönheit erscheinen kann. Unter den Beispielen, wo diese Bedingung in hohem Grade erfüllt ist, kann man vor Allem die blaue Grotte auf Capri im Golf von Neapel anführen. Das Meer zeigt sich hier bei einer bedeutenden Tiefe von einer bewunderungswürdigen Klarheit, die noch in einer Tiefe von mehreren hundert Fufsen die kleinsten Objecte auf dem lichten Meeresgrunde erkennen läfst. Alles Licht, was die Grotte empfängt, deren Eingang in dem senkrechten Felsenufer nur wenige Fufs über das Meeresniveau hervorragt und sich erst unter dem Wasser nach der Tiefe hin ausweitet, mufs die ganze gewifs mehrere hundert Fufs betragende Meerestiefe durchdringen um von dem hellen Untergrunde in die Grotte zurückzustrahlen. Dadurch erlangt das Licht, welches diese ungeheuere Wasserschicht durchlaufen hat, eine solche Färbung, dafs die dunkeln Höhlenwände von einem reinblauen Schimmer erhellt werden, und selbst verschiedenfarbige Objecte unter der Oberfläche des Wassers in hellem Blau erscheinen.

Ein nicht minder beachtenswerthes Beispiel dieser Art stellt sich in den Gletschern Islands wie der Schweiz dar, welche beweisen, dafs das Wasser seine ursprüngliche Farbe auch im festen Aggregatzustande nicht verliert. Schon auf meilenweite Entfernungen hin unterscheidet das Auge an den flachen Gehängen der Jöküll die Grenze, welche das bläuliche Gletschereis von den weifsen unabsehbaren Schneefeldern trennt, die sich bis zum Gipfel dieser Gebirge emporziehen. Man erstaunt bei näherer Betrachtung dieser Gletscher über die Reinheit und Durchsichtigkeit des Eises, das oft in grofsen Massen völlig von Luftblasen und fremden Einmengungen frei zu seyn pflegt, und in seinen ungeheuern Spalten und Gewölben, je nach der Dicke der vom Licht durchstrahlten Eisschichten, in allen Schattirungen vom lichtesten bis zum tiefsten Blau sich darstellt.

Auch die blaue Farbe der wolkenlosen wasserdampfhaltigen Atmosphäre dürfte diesen Erscheinungen nicht fremd seyn, wenn es anders erlaubt ist, von der Farbe des festen und flüssigen Wassers auf eine gleiche Färbung seines Dampfes zu schliefsen. Fafst man alle diese Thatsachen zusammen, so wird man keinen Augenblick darüber in Zweifel seyn können, dafs die blaue Farbe des Wassers eine ihm eigenthümliche, nicht fremdartige ist. Das lichte Grün, welches die krystallhellen Kieselquellen Islands in einem noch höheren Grade zeigen, als die Seen der Schweiz, findet in dieser natürlichen Farbe des Wassers eine einfache Erklärung. Der gelbliche, durch Spuren von Eisenoxydhydrat bedingte Farbenton der Kieselsinter, die das Wasser umschliefsen, mischt sich mit dem ursprünglichen Blau desselben zu jener grünlichen Nuançe, die nicht minder in den Schweizerseen durch einen gelblichen Untergrund bedingt wird, da auch hier die verschiedenartigsten Gesteine durch andauernde Wassereinwirkung eine oberflächliche Zersetzung erleiden, durch die sie in Folge einer Eisenoxydhydratbildung sich gelblich färben.

Dabei ist es einleuchtend, dafs das mit zunehmender Tiefe der Wasserschichten stets mehr und mehr an Intensität gewinnende Blau, die Wirkung der gelblichen Reflexe verwischen und dadurch jenen grünen Farbenton mildern oder völlig verdecken kann. Die grüne Grotte an der Küste von Capri liefert dafür den sprechendsten Beweis. Die grüne Farbe, welche bei der daselbst geringen Tiefe der Wasserschicht durch den Reflex des gelblichen Kalksteins bedingt wird, der den Untergrund des Meeres und die von oben herab durch Tageslicht erleuchteten Felswände der Höhle bildet, verschwindet bei der ungeheuern Wassertiefe der blauen Grotte gänzlich. Ein reines Blau tritt dadurch an die Stelle des Grün, obwohl hier, wie dort, Wasser und Felsgestein dieselben sind.

Wir haben oben gesehen, dafs jede Kieselsinterquelle von hoher Temperatur sämmtliche Bedingungen in sich vereinigt, um alle jene Phasen zu durchlaufen, welche die Geisirbildungen charakterisiren. Zum völligen Verständnifs dieser Erscheinungen bleibt es daher nur noch übrig, auf den Ursprung und die Bildungsweise der alkalischen Kieselerdequellen selbst zurückzugehen, denen die Kieseltuffbildungen ihre Entstehung verdanken. Auch hier wird es nöthig seyn, von einem bestimmten Beispiele auszugehen. Ich wähle dazu das Wasser des grofsen Geisirs, welches seiner Zusammensetzung nach im Wesentlichen mit den übrigen Kieseltuffquellen Islands übereinstimmt.

Die Analyse desselben ist von Hrn Dr. Sandberger in meinem Laboratorium mit einem Materiale ausgeführt worden, das ich selbst unmittelbar nach einer Eruption zu Anfang Juli 1846 im Geisirbecken geschöpft habe. Da über die Einzelheiten dieser Arbeit von Hrn Dr. Sandberger selbst eine weitere Mittheilung bevorsteht, kann ich mich lediglich auf das Resultat seiner Analyse beschränken, von deren Genauigkeit ich mich durch mehrere Controlbestimmungen zu überzeugen Gelegenheit gehabt habe, und neben der ich die neuerdings von Damour

ausgeführte Analyse desselben gleichzeitig geschöpften Wassers zur Vergleichung aufführe:

	Sandberger	Damour
Kieselerde	0,5097	0,5190
Kohlensaures Natron	0,1939	0,2567
Kohlensaures Ammoniumoxyd *)	0,0083	„
Schwefelsaures Natron	0,1070	0,1342
Schwefelsaures Kali	0,0475	0,0180
Schwefelsaure Magnesia	0,0042	0,0091
Chlornatrium	0,2521	0,2379
Schwefelnatrium	0,0088	0,0088
Kohlensäure	0,0557	0,0468
Wasser	„	98,7695
	1000,0000	100,0000.

In einem an Berzelius gerichteten Schreiben vom 3. Novbr. 1846, das auszugsweise in deutsche Zeitschriften übergegangen ist, habe ich bereits einen kurzen Ueberblick der Resultate gegeben, zu denen ich bei meinen Versuchen und Beobachtungen über die Entstehung der Isländischen Thermalwasser gelangt bin, und mich darüber unter anderen S. 15 in nachstehender Weise ausgesprochen:

»Man gewinnt bei dem Studium dieses Gegenstandes (der Quellerscheinungen nämlich) an Ort und Stelle sehr bald die Ueberzeugung, dafs die chemische Thätigkeit, welche den Schauplatz dieser grofsartigen Naturerscheinungen charakterisirt, als ein wichtiges Element bei dem Bildungsprocefs der ältern Ge-

*) Dieser Ammoniacgehalt ist dadurch bestimmt worden, dafs das Wasser mit frisch geglühtem Kalihydrat versetzt und in eine Vorlage überdestillirt wurde, welche Chlorwasserstoffsäure enthielt, die durch Destillation mit Platinchlorid zuvor von allem Ammoniac befreit war. Das zu dem Versuche verwandte Wasser war in einem hermetisch mit dem Löthrohr verschlossenen Gefäfse nach Europa transportirt.

steine mitgewirkt hat. Als eine allgemeine Thatsache hat sich zunächst ergeben, dafs keins der die Insel bildenden Gesteine den zersetzenden Einflüssen des erhitzten Wassers widersteht. Wo dieses auch immer als Flüssigkeit oder in Dampfgestalt hervorbrechen mag — in dem ältesten Gebilde der Insel im Palagonittuff — im Klingstein und Trachyt, die diesen zunächst durchbrochen haben — im älteren Trapp, der nach der Klingsteinperiode in Gängen emporgeprefst ist, und von diesen aus sich in mächtigen Schichten in den Tuff verbreitet hat — in den basaltischen Durchbrechungen, die dieser Periode gefolgt sind — oder endlich in den jüngsten Lavaergüssen — stets beobachtet man eine Zersetzung, welche in ihrem Grundtypus übereinstimmend, unter der Mitwirkung secundärer Einflüsse zur Bildung aller der manchfachen Producte Veranlassung giebt, die man in den Krateren des Hekla und Krafla, wie in den Umgebungen des Geisirs und der verschiednen Suffionen antrifft.

Die verschiednen, den Quellenboden zusammensetzenden Kieselverbindungen spalten sich nämlich unter dem Einflusse des erhitzten Wassers in sauere und basische Silicate. Die ersteren werden vom Wasser gelöst, die letzteren dagegen bleiben als unlösliche Thonlager zurück, deren allmäliger Uebergang in das ursprüngliche Gestein sich an einzelnen Gröllleinschlüssen, besonders aber an der Grenze der Fumarolenwirkung, deutlich erkennen läfst. Die Verbreitung und Mächtigkeit dieser secundären Thongebilde steht mit der Gröfse der Quellerscheinungen und mit der in der Tiefe nicht selten weit über 100° C. steigenden Temperatur des Wassers in directem Verhältnifs. Die löslichen, aus dieser Spaltung hervorgehenden Silicate dagegen dringen mit dem Quellwasser zu Tage, und geben, wo diese, wie bei den verschiednen Geisirn, der freiwilligen Verdunstung überlassen sind, zur Bildung von Kieselsintern und Opalen Veranlassung.

Als wichtige Begleiter der Dampf- und Kochquellen treten

vornämlich zwei Gase, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Begleitung von Schwefel auf, und ertheilen diesen einfachen Vorgängen eine etwas veränderte Richtung, indem sie eine Reihe secundärer Producte hervorrufen etc.«

Seitdem hat Herr Damour im neusten Heft der Ann. de Chim. et de Phys. 1847 die hierher gehörige Beobachtung mitgetheilt, dafs der geglühte Mesotyp von kochendem Wasser unter Bildung von kieselsaurem Natron theilweise gelöst wird, und dadurch einen sehr interessanten Beitrag zu der in dem erwähnten Schreiben von mir bereits hervorgehobenen allgemeinen Thatsache geliefert, deren noch weitere Begründung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalten mufs.

Unter den sämmtlichen Gesteinen, welche ich als dieser Zersetzung unterworfen bezeichnet habe, nimmt der Palagonit abermals die erste Stelle ein. Die geognostischen Verhältnisse des grofsen Geisirs, der gröfsten Kieseltuffquelle Islands, welche am Fufse einer trachytartigen Klingsteindurchbrechung auftritt, scheinen zwar auf eine besondre Beziehung dieser letzteren Gebirgsart zu den Kieseltuffbildungen hinzudeuten, wie diefs auch Damour für wahrscheinlich hält, allein abgesehen von dem Umstande, dafs andre Quellen dieser Art, wie die nordwestlich vom Hekla am Fufse des Raudakamba gelegenen, welche in einem ganz analogen Verhältnifs zum Klingstein stehen, in ihren Kieseltuffbildungen im höchsten Grade zurücktreten, läfst sich aus den secundären Zersetzungen des Quellenbodens mit Bestimmtheit folgern, dafs es der Palagonittuff ist, welcher den wesentlichsten Einflufs auf die Geisirbildungen ausübt.

Um diese Thatsache würdigen zu können, wird es nöthig seyn, etwas näher auf die Zersetzungen einzugehen, welche die Palagonitsubstanz unter dem Einflusse des erhitzten Wassers, der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs erleidet. Behandelt man Palagonitpulver in einem starken Glasgefäfs, dessen dichtschliefsender Kork mit Draht festgebunden ist, bei 100°—106° C.

einige Stunden lang mit destillirtem Wasser, so löst sich Kieselsäure, Kali und Natron auf. 1000 Grm. Wasser gaben auf diese Art nach zwölfstündiger Digestion eine Lösung, welche diese Stoffe in dem nachstehenden Verhältnifs enthielt:

Kieselerde	0,03716
Natron	0,00824
Kali	0,00162
	0,01702 Grm.

Läfst man mit Kohlensäure gesättigtes Wasser auf das pulverisirte Fossil einwirken, so lösen sich mit Ausnahme der Thonerde und des Eisenoxyds alle übrigen Bestandtheile desselben als zweifach kohlensaure Salze auf. 1000 Grm. Wasser, welche nur vier Stunden lang dieser Wechselwirkung unterworfen worden waren, enthielten folgende Bestandtheile:

Kieselerde	0,09544
zweifach kohlensaure Kalkerde	0,16893
zweifach kohlensaure Magnesia	0,05333
zweifach kohlensaures Natron	0,06299
zweifach kohlensaures Kali	0,00189
	0,38268 Grm.

Palagonitpulver zehn Stunden in ähnlicher Weise mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser erhitzt, gab unter Bildung von einfach Schwefeleisen eine Lösung, die in 1000 Grm. enthielt:

Kieselerde	0,1175
Calciumsulfhydrat	0,2748
Magnesiumsulfhydrat	0,0727
Natriumsulfhydrat	0,0438
Kaliumsulfhydrat	0,0410
	0,5498 Grm.

Man sieht aus dem relativen Verhältnifs dieser Salze unter sich und zur Kieselerde, dafs die Bestandtheile des Palagonits

sehr verschiedenen Antheil an der Zersetzung nehmen, welche durch die Einwirkung des erhitzten Wassers, der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs herbeigeführt wird, während sich, wie wir früher gesehen haben, dieses Fossil mit Zurücklassung von etwas Kieselerde völlig in Salzsäure und schwefliger Säure auflöst. Die alkalischen Kieselerdequellen, bei denen dieses letztere vulkanische Gas mehr zurücktritt, nehmen daher auch einen von den Suffionenwassern sehr abweichenden Charakter an, denn es leuchtet ein, dafs die Zusammensetzung des Wassers, gleich wie die Natur der aus jenen Actionen hervorgehenden Thonablagerungen, in einem bestimmten Verhältnifs zu dem mehr oder weniger grofsen Widerstande stehen mufs, den die einzelnen Bestandtheile des Palagonits dem Angriff jener schwächern vulkanischen Säuren, d. h. dem Wasser, der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff entgegensetzen. Die weitere Entwickelung des Verhältnisses, in welchem der Geisirthon zu den Bestandtheilen der Geisirwässer steht, mufs ich mir für eine besondere Arbeit vorbehalten, da die Anhaltspunkte dazu nur durch eine Untersuchung erlangt werden können, welche auf die Endproducte der Wasser-, Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffwirkung gerichtet ist. Ich glaube für den Augenblick diese Beziehungen hier um so mehr übergehen zu können, als die schon bei einer angehenden Zersetzung des Palagonits gewonnenen Resultate genügen, um zu einer Einsicht in die Vorgänge zu gelangen, denen die Bestandtheile der alkalischen Kieselerdequellen ihre Entstehung verdanken, und die sich mithin als die letzten Ursachen aller der Erscheinungen herausstellen, welche die Geisirbildungen in den verschiedenen Phasen ihrer Entwickelung darbieten.

Wenn die kieselsauren Alkalien, welche das erhitzte Wasser dem Palagonit entzieht, mit Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelsäure, welche letztere durch Oxydation der schwefligen Säure auf Kosten des Eisenoxyds im Palagonit entsteht, in Berührung

treten, so müssen sich diese Alkalien in kohlensaure, schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salze verwandeln, während die Kieselsäure in den gebildeten kohlensauren Alkalien und im Wasser gelöst bleibt, und sich theilweise bei der Verdampfung desselben als Kieseltuff abscheidet, wie diefs Letztere Black schon im Jahre 1792 richtig bemerkt hat.

Die Einwirkung der Kohlensäure erstreckt sich aber nicht blofs auf die vom Wasser aufgenommenen Alkalien, sondern sie dehnt sich auch, wie die zweite Analyse zeigt, direct auf die Palagonitsubstanz aus, indem sie aufser einer Lösung von Kieselerde in Wasser und kohlensauren Alkalien zugleich noch die Bildung von sauren, kohlensauren Verbindungen der Magnesia und Kalkerde veranlafst. Dafs demungeachtet von diesen Erden nur Spuren der erstern im Geisirwasser sich wiederfinden, erklärt sich leicht aus dem Umstande, dafs der saure kohlensaure Kalk beim Kochen in Kohlensäure und unlösliches neutrales Salz zerfällt, oder durch die kieselsauren Alkalien unter Bildung von kohlensaurem Alkali in derselben Weise zersetzt wird. Das Magnesiasalz dagegen, welches bekanntlich bei einer grofsen Verdünnung seiner Lösung unter den erwähnten Umständen nur eine unvollständige Fällung erleidet, mufs sich ganz dem Ergebnisse der Analyse entsprechend spurenweise im Geisirwasser wiederfinden.

Die Schwefelwasserstoffproducte aus dem Palagonit, welche, wie ich oben gezeigt habe, den Schlüssel zur Erklärung der Schwefelkiesbildungen in dem Geisir- und Fumarolenthon darbieten, erleiden durch Kohlensäure eine ähnliche Zersetzung. Schwefelwasserstoff, welcher in den Quellenbezirken der Geisir niemals fehlt, entweicht als Gas unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalke und theilweiser Fällung von kohlensaurer Magnesia. Das Endproduct dieser Reactionen ist wiederum Kieselsäure in Wasser und kohlensauren Alkalien gelöst, denen sich, wenn die Kohlensäure weniger vorherrscht, noch Schwefelalkalien,

diese constanten Begleiter der Kieselquellen, beigesellen. Der Ursprung der Kieselsinter erklärt sich dadurch von selbst.

Das Verhältnifs des Kalis zum Natron im Geisirwasser ist ein durchaus verschiedenes von dem, welches sich im Palagonit zeigt. Die Menge des erstern tritt gegen die des letztern fast in allen diesen Wassern auf eine auffallende Weise zurück. Obwohl bei den mitgetheilten Analysen die Menge der untersuchten Bestandtheile zu gering, und die Dauer der Zersetzung des Palagonits viel zu kurz gewesen seyn mag, um das Verhältnifs der Basen zur Kieselsäure mit Schärfe daraus abzuleiten, so ergiebt sich doch dabei schon mit Sicherheit, dafs das Natron aus dem Palagonit durch reines Wasser oder Kohlensäure in einem weit gröfsern Verhältnifs aufgelöst wird, als das Kali, ja sogar bei der Kohlensäure in einem noch gröfsern, als der Zusammensetzung des Geisirwassers entspricht. Man begreift daher leicht, dafs, wenn die Zersetzungen der zuletzt betrachteten drei vulkanischen Gase zusammenwirken, sehr wohl die relativen Mengen dieser Alkalien, wie sie sich im Geisirwasser finden, aufgelöst werden können.

Ich habe bereits früher erwähnt, dafs die sämmtlichen vulkanischen Gesteine in Island unter dem Einflusse des Wassers und der vulkanischen Gase eine ähnliche wiewohl bei weitem langsamere Zersetzung erleiden, wie der Palagonit. Man kann diefs am auffallendsten bei den vulkanischen Einschlüssen des Palagonittuffs beobachten, welche, wiewohl schwierig und langsam, doch nach und nach von der Fumarolenzersetzung ergriffen werden. Vergleicht man indessen die Mächtigkeit der aus einer Zersetzung der Palagonittuffe hervorgegangenen Thonlager mit dem Umfang der daneben auftretenden Kieseltuffbildungen, so zeigt sich unverkennbar, dafs beide in einem sich bedingenden Verhältnifs zu einander stehen, und dafs es vorzugsweise der Palagonit ist, welcher die Eigenthümlichkeit der isländischen Quellerscheinungen bedingt. Ich glaube sogar die Ueberzeugung

aussprechen zu dürfen, dafs die Geisir- und Kieseltuffquellen (wenn übrigens die weitern Bedingungen nicht fehlen) an das Vorkommen des Palagonittuffs oder palagonitähnlicher Gebilde gebunden sind.

Es sey mir erlaubt, diese Abhandlung, in der ich einzelne Resultate einer gröfsern Arbeit, die mich gegenwärtig beschäftigt, zusammengestellt habe, mit einigen allgemeinen Betrachtungen zu beschliefsen, die ich dem oben erwähnten an Berzelius gerichteten Schreiben entnehme:

Ein aufmerksames Studium der Fumarolenwirkungen, wie sie sich in Island in einem so bedeutenden Mafsstabe an den Spalten beobachten lassen, welche noch fortwährend den Zusammenhang zwischen dem Heerde vulkanischer Kräfte und den atmosphärischen Erscheinungen unterhalten, führt unmerklich an der Hand der Beobachtung auf den Schauplatz jener grofsen vulkanischen Katastrophe zurück, welche den Trapp durch die Tuff- und Klingsteingebirge emporhob, und in mächtigen Schichten durch dieselben hindurch verbreitete. Ich will in dieser Beziehung nur einige Thatsachen berühren, welche zu den gewöhnlichsten in Island gehören: wo der Klingstein und ältere Trapp den Tuff, oder mehr noch, wo der ältere Trapp den Klingstein in Gängen durchbricht, zeigt das durchsetzte Gestein eine sich oft auf mehrere Fufs hin erstreckende Schmelzung und Frittung, durch die es eine obsidian- oder pechsteinartige Beschaffenheit annimmt. Verfolgt man die von diesen Gängen aus eingeprefsten horizontalen Schichten an ihrer Berührungsfläche mit dem Tuff, so sieht man sehr bald fast jede Spur einer Schmelzung oder Feuereinwirkung verschwinden. Bei näherer Betrachtung des Tuffs erstaunt man, darin als Hauptmasse ein leicht schmelzbares, wasserhaltiges Silicat zu finden, das mithin in unmittelbarer Berührung mit jenen eingedrungenen, einst glühend geschmolzenen mächtigen Trappschichten seine ursprüngliche Beschaffenheit und seinen Wassergehalt bewahrt hat. Noch befremdender erscheinen endlich bei weiterer Unter-

suchung die unzähligen Blasenräume der mit dem Tuff und Trapp wechselnden Mandelsteine, welche mit Quarz, Chalcedon, Kalkspath, Zeolithen und andern wasserhaltigen Silicaten bekleidet, ja nicht selten völlig ausgefüllt sind.

Wie konnten diese wasserhaltigen Verbindungen unverändert in den ursprünglich von einem glühenden Trappskelet dicht umschlossenen plutonischen Gebirgsmassen entstehen und sich darin erhalten? Die Beantwortung dieser Frage findet in den Erscheinungen der noch jetzt thätigen Fumarolen ihre Erledigung. Ein so lockeres Gebilde, wie der Tuff, mufste nothwendiger Weise in seiner ganzen Masse durchfeuchtet und auf den Absonderungen mit Wasserschichten und Wassersträngen erfüllt seyn, welche, als die grofse Katastrophe der Trapperhebung erfolgte, jene auf den ersten Blick so räthselhaften Erscheinungen hervorrief. Wo die glühendflüssige Trappmasse die geringe Abkühlungsoberfläche des Ganges traf, konnte das Wasser bald der nachdringenden stets erneuerten Feuerfluth in einer Weise weichen, welche die weithin reichende Schmelzung des hier zuerst entwässerten Gesteins leicht erklärt. Wo sich dagegen das flüssige Gestein in horizontalen, weit ausgedehnten Schichten von jenen Gängen aus durch den gehobenen Tuff verbreitete, mufste der weitern Feuereinwirkung auf das umschliefsende Gestein um so eher durch die vermehrte Wasserdampfentwickelung ein Ziel gesetzt werden, als die grofse specifische Wärme des Wassers und die nicht minder erhebliche latente Wärme seines Dampfes eine gröfsere Temperaturerhöhung der Tuffschichten unmöglich machte. Die Gröfse und Verbreitung dieser Feuereinwirkungen in weitern Erstreckungen von den Gängen steht daher auch mit der Mächtigkeit der Trappschichten gegen die Tuffschichten in directem Verhältnifs. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so müssen sich die Fumarolenwirkungen, welche durch diese ungeheueren Wasserdampfentwickelungen bedingt waren, in den Tuff- und Trappmassen, welche ihnen zum Heerde

dienten, wiederfinden. Der Augenschein bestätigt dieses vollkommen. Eben jene an wasserhaltigen Silicaten so reichen mit dem Tuff und Trapp wechselnden Mandelsteine sind es, welche ein treues Abbild der Zersetzungserscheinungen darbieten, die man noch jetzt an den Isländischen Suffionen und Kochquellen in voller Thätigkeit antrifft. Man erkennt in diesen mächtigen Mandelsteinen, welche dem Mineralogen eine der reichsten Fundgruben interessanter Fossilien darbieten, leicht die Erzeugnisse einer von den Berührungsflächen der Trapp- und Tuffschichten ausgehenden Metamorphose des ursprünglichen Gesteins. Ihrer Hauptmasse nach aus einem eisenoxydhaltigen oder kieseligen Thon, wie er als Product der noch thätigen Fumarolen auftritt, bestehend, verlaufen sie durch unzählige Zersetzungsphasen nach beiden Seiten hin in die völlig unzersetzten Lagen jener beiden Gebirgsarten. Haupt- und Nebenabsonderungen des ursprünglich unzersetzten Gesteins lassen sich dabei bis in die Zersetzungsmassen hinein und durch sie hindurch auf das Deutlichste verfolgen. Schwefelkiese, chalcedonartige Quarze und Opale, diese charakteristischen Begleiter der Fumarolengebilde, fehlen darin fast nie — kurz Alles berechtigt zu dem Schlusse, dafs diese merkwürdige Durchdringung neptunischer und plutonischer Gebilde einer auf die Eruptionskatastrophe unmittelbar gefolgten grofsartigen Fumarolenwirkung zuzuschreiben ist, welche die ursprünglichen Gesteine durch eine den noch zu beobachtenden Erscheinungen entsprechende Spaltung ihrer Gemengtheile in lösliche und unlösliche Silicate zu diesen thonigen Mandelsteinen umbildete. Dabei konnte der erzeugte plastische Thon durch die entwickelten Dämpfe und Gase leicht von jenen unzähligen Blasenräumen erfüllt werden, in denen man die Krystallisationsproducte der den Thon durchdringenden löslichen Silicate als gleichsam complementäre Gemengtheile desselben wiederfindet. Ob es bei dem mir zu Gebote stehenden Material gelingen wird, die localen Bedingungen zu ermitteln, von denen

die Bildung dieser mannichfaltigen Silicate abhängig ist; darüber wird nur eine Experimentaluntersuchung entscheiden können, deren Gang in den an Ort und Stelle geschöpften Beobachtungen seine Andeutung findet. Die von Hrn. Descloizeaux mit vieler Sorgfalt untersuchten, auf den ersten Blick so räthselhaften Lagerungsverhältnisse des Isländischen Doppelspaths sind von dem Gesichtspunkte solcher Fumarolenwirkungen als einfach und leicht verständlich. Eben so verschwinden die Schwierigkeiten bei der Erklärung der neuerdings gemachten unerwarteten Beobachtungen über das Vorkommen von versteinerten Infusorien in den festen Zersetzungsrinden vulkanischer Gesteine, wenn man erwägt, dafs die durch Fumarolenwirkung an der Oberfläche in Thon verwandelte und später wieder durch infiltrirte lösliche Silicate erhärtete Masse solcher Gebilde sehr wohl die Bedingungen zu einem kleinen organischen Leben in sich schliefsen konnten, das uns in seinen versteinerten Resten noch aufbewahrt ist.

Beiträge zur Kenntnifs der anorganischen Bestandtheile des Weinstockes;

von *G. Crasso.*

Die öfters sehr bedeutende Verschiedenheit im Geschmacke und Geruche von Weinen, welche von verschiedenen Rebensorten herrühren, oder auch von solchen, welche auf verschiedenem Boden bei übrigens gleicher günstiger Lage erbaut worden sind, hat mich bewogen, die Aschen einiger Sorten von Most zu untersuchen, um zu erfahren, ob auch in den Verhältnissen ihrer anorganischen Bestandtheile ein bemerkenswerther Unterschied sich erkennen lassen würde.

Zu diesem Behufe wurden :

A) unreife blaue Trauben,

B) reife blaue Trauben,

C) reife blaue, aber auf einem wesentlich von dem, auf welchem die vorhergehenden gewachsen waren, verschiedenen Boden erbaute Trauben, und

D) reife grüne Trauben,

ausgeprefst. Der von jeder einzelnen Sorte in einer zur Untersuchung völlig hinreichenden Menge erhaltene Saft wurde hierauf sogleich der weiteren Bearbeitung unterworfen.

Ferner schien mir in den Bereich dieser Frage die Kenntnifs der Aschenbestandtheile von den Schalen und Kernen der Weinbeeren von verschiedenen Rebensorten zu gehören. Zu dieser Untersuchung wählte ich die Schalen und Kerne rother und grüner Trauben.

Endlich wurde die Analyse der Asche des auf verwittertem Plänermergel gewachsenen Burgunderrebenholzes ausgeführt, um die Bestandtheile dieses mit denen des auf verwittertem Porphyr gewachsenen Rebenholzes vergleichen zu können.

Sämmtliche Analysen wurden nach der bekannten, von **Fresenius** und **Will** angegebenen Methode ausgeführt; die Bestimmung der Phosphorsäure geschah mittelst schwefelsaurer Talkerde.

A. *Most von unreifen blauen Trauben des Kleinburgunders oder schwarzen Cläuners nach **Metzger**.*

Standort : Südliche Lage eines Berggehänges mit verwittertem Porphyr.

Die Beeren der hierzu verwendeten, am 13. Septbr. 1845 abgeschnittenen Trauben waren völlig weich, durchscheinend, jedoch an der äufseren, der Luft und der Sonne zugekehrten Seite nur eben erst hellroth gefärbt, an der inneren, dem Stiele zugekehrten Seite dagegen noch ganz grün. Sie wurden von

den Stielen abgepflückt, in einem Porcellangefäfse zerdrückt und durch ein leinenes Tuch ausgeprefst.

Eine kleine Quantität des hiernach erhaltenen, nach kurzer Zeit hinreichend abgeklärten Mostes wurde sodann zunächst durch Sättigen mit einer Probeflüssigkeit, welche genau 1 pC. reines, vorher schwach ausgeglühtes kohlensaures Kali enthielt, auf den Gehalt an freier Säure geprüft und dabei gefunden, dafs

a) zu 100 Theilen Most 1,515 Grm. kohlensaures Kali

b) » 100 » » 1,525 » » »

im Mittel also :

zu 100 Theilen Most 1,520 kohlensaures Kali

bis zur vollkommenen Sättigung des, zur Vertreibung der Kohlensäure bis zum Sieden erhitzten Saftes nöthig waren.

Da jedoch in dem Safte der Trauben neben der Weinsäure auch Aepfelsäure, und zwar je nach der Reife in einem mehr oder weniger überwiegendem Verhältnisse, wie aus anderen von mir unternommenen Versuchen hervorzugehen scheint, enthalten ist, so läfst sich hiernach eine Berechnung des wirklichen Gehaltes an Säure nicht ausführen, sondern die für jede Sorte Most zur vollständigen Sättigung nöthige Menge kohlensauren Kalis kann nur dazu dienen, den gröfseren oder geringeren Grad von Säure im Allgemeinen vergleichungsweise zu bezeichnen.

Das specifische Gewicht dieses sauren Mostes wurde bei 16° C. zu 1,060 gefunden.

Bei Bestimmung des Aschengehaltes gaben, im kleinen Platintiegel verbrannt :

18,504 Grm. Most einen Rückstand von 0,048 Grm. Asche = 0,259 pC.

Die Einäscherung des Mostes geschah in der Platinschale auf einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge.

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet	In 100 Theilen frischen Mostes
Kali	55,179	66,334	0,1718
Natron	0,274	0,329	0,0009
Kalk	4,328	5,204	0,0134
Talkerde	2,675	3,276	0,0086
Eisenoxyd	0,607	0,729	0,0019
Manganoxyduloxyd	0,733	0,820	0,0021
Phosphorsäure . . .	12,792	15,378	0,0398
Schwefelsäure . .	4,320	5,194	0,0134
Chlor	0,620	0,745	0,0019
Kieselsäure	1,657	1,991	0,0052
Kohlensäure . .	12,968	»	»
Kohle und Sand .	4,630	»	»
	100,783	100,000	0,2590.

B. *Most von reifen blauen Trauben des Kleinburgunders.*

Standort derselbe wie bei A.

Die hierzu nöthigen Trauben wurden am 22. October desselben Jahres, mithin 39 Tage später, als die in A. benutzten Trauben abgeschnitten. Ihre Farbe war gleichmäfsig tief blau. Der von den entstielten Beeren abgeprefste Saft wurde sofort genau auf die vorhergehend beschriebene Weise verarbeitet.

a) 100 Grm. Most brauchten 1,060 Grm. kohlensaures Kali zur Sättigung.

b) 100 Grm. Most brauchten 1,050 Grm. kohlensaures Kali zur Sättigung.

Im Mittel demnach 1,055.

Das specifische Gewicht desselben ergab sich bei 16° C. zu 1,085.

Der Aschengehalt betrug von 21,469 Grm. 0,073 Grm. = 0,340 pC.

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet	In 100 Theilen frischen Mostes ist enthalten
Kali	49,417	65,043	0,2212
Natron	0,321	0,423	0,0014
Kalk	2,563	3,374	0,0114
Talkerde	3,598	4,736	0,0161
Eisenoxyd	0,325	0,427	0,0015
Manganoxyduloxyd	0,568	0,747	0,0025
Phosphorsäure . .	12,596	16,578	0,0564
Schwefelsäure . .	4,212	5,544	0,0189
Chlor	0,782	1,029	0,0035
Kieselsäure . . .	1,595	2,099	0,0071
Kohlensäure . . .	9,345	„	„
Kohle und Sand .	12,648	„	„
	97,970	100,000	0,3400.

C. Most von reifen blauen Trauben des Kleinburgunders.

Standort: Südliche Lage eines Berggehänges mit schwerem, thonigem, aus verwittertem, Versteinerungen führendem Plänermergel entstandenem Boden.

Die am 28. October 1845 abgeschnittenen Trauben wurden abgebeert und der Saft sogleich, wie vorher angegeben, ausgeprefst. Die Farbe der Beeren war bei diesen Trauben im Allgemeinen etwas heller als die der vorhergehenden Trauben in B., insbesondere aber zeigte sie sich sehr schwach entwickelt an der inneren, dem Stiele zugekehrten Seite.

Zu 100 Theilen Most waren 1,250 Grm. kohlensaures Kali bis zur völligen Neutralisation erforderlich.

Das specifische Gewicht desselben bestimmte sich zu 1,080 bei 16° C.

Von 21,020 Grm. Most wurden 0,086 Grm. Asche erhalten,

treten, so müssen sich diese Alkalien in kohlensaure, schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salze verwandeln, während die Kieselsäure in den gebildeten kohlensauren Alkalien und im Wasser gelöst bleibt, und sich theilweise bei der Verdampfung desselben als Kieseltuff abscheidet, wie diefs Letztere Black schon im Jahre 1792 richtig bemerkt hat.

Die Einwirkung der Kohlensäure erstreckt sich aber nicht blofs auf die vom Wasser aufgenommenen Alkalien, sondern sie dehnt sich auch, wie die zweite Analyse zeigt, direct auf die Palagonitsubstanz aus, indem sie aufser einer Lösung von Kieselerde in Wasser und kohlensauren Alkalien zugleich noch die Bildung von sauren, kohlensauren Verbindungen der Magnesia und Kalkerde veranlafst. Dafs demungeachtet von diesen Erden nur Spuren der erstern im Geisirwasser sich wiederfinden, erklärt sich leicht aus dem Umstände, dafs der saure kohlensaure Kalk beim Kochen in Kohlensäure und unlösliches neutrales Salz zerfällt, oder durch die kieselsauren Alkalien unter Bildung von kohlensaurem Alkali in derselben Weise zersetzt wird. Das Magnesiasalz dagegen, welches bekanntlich bei einer grofsen Verdünnung seiner Lösung unter den erwähnten Umständen nur eine unvollständige Fällung erleidet, mufs sich ganz dem Ergebnisse der Analyse entsprechend spurenweise im Geisirwasser wiederfinden.

Die Schwefelwasserstoffproducte aus dem Palagonit, welche, wie ich oben gezeigt habe, den Schlüssel zur Erklärung der Schwefelkiesbildungen in dem Geisir- und Fumarolenthon darbieten, erleiden durch Kohlensäure eine ähnliche Zersetzung. Schwefelwasserstoff, welcher in den Quellenbezirken der Geisir niemals fehlt, entweicht als Gas unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalke und theilweiser Fällung von kohlensaurer Magnesia. Das Endproduct dieser Reactionen ist wiederum Kieselsäure in Wasser und kohlensauren Alkalien gelöst, denen sich, wenn die Kohlensäure weniger vorherrscht, noch Schwefelalkalien,

diese constanten Begleiter der Kieselquellen, beigesellen. Der Ursprung der Kieselsinter erklärt sich dadurch von selbst.

Das Verhältnifs des Kalis zum Natron im Geisirwasser ist ein durchaus verschiedenes von dem, welches sich im Palagonit zeigt. Die Menge des erstern tritt gegen die des letztern fast in allen diesen Wassern auf eine auffallende Weise zurück. Obwohl bei den mitgetheilten Analysen die Menge der untersuchten Bestandtheile zu gering, und die Dauer der Zersetzung des Palagonits viel zu kurz gewesen seyn mag, um das Verhältnifs der Basen zur Kieselsäure mit Schärfe daraus abzuleiten, so ergiebt sich doch dabei schon mit Sicherheit, dafs das Natron aus dem Palagonit durch reines Wasser oder Kohlensäure in einem weit gröfsern Verhältnifs aufgelöst wird, als das Kali, ja sogar bei der Kohlensäure in einem noch gröfsern, als der Zusammensetzung des Geisirwassers entspricht. Man begreift daher leicht, dafs, wenn die Zersetzungen der zuletzt betrachteten drei vulkanischen Gase zusammenwirken, sehr wohl die relativen Mengen dieser Alkalien, wie sie sich im Geisirwasser finden, aufgelöst werden können.

Ich habe bereits früher erwähnt, dafs die sämmtlichen vulkanischen Gesteine in Island unter dem Einflusse des Wassers und der vulkanischen Gase eine ähnliche wiewohl bei weitem langsamere Zersetzung erleiden, wie der Palagonit. Man kann diefs am auffallendsten bei den vulkanischen Einschlüssen des Palagonittuffs beobachten, welche, wiewohl schwierig und langsam, doch nach und nach von der Fumarolenzersetzung ergriffen werden. Vergleicht man indessen die Mächtigkeit der aus einer Zersetzung der Palagonittuffe hervorgegangenen Thonlager mit dem Umfang der daneben auftretenden Kieseltuffbildungen, so zeigt sich unverkennbar, dafs beide in einem sich bedingenden Verhältnifs zu einander stehen, und dafs es vorzugsweise der Palagonit ist, welcher die Eigenthümlichkeit der isländischen Quellerscheinungen bedingt. Ich glaube sogar die Ueberzeugung

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet
Kali	32,751	41,656
Natron	1,668	2,130
Kalk	15,970	20,315
Talkerde	4,732	6,019
Eisenoxyd . . .	1,657	2,107
Manganoxyduloxyd	0,596	0,758
Phosphorsäure . .	15,396	19,575
Schwefelsäure . .	2,736	3,480
Chlor	0,390	0,496
Kieselsäure . . .	2,724	3,464
Kohlensäure . .	9,584	„
Kohle und Sand .	12,348	„
	100,552	100,000.

F. *Grüne Schalen der Schönfeilnertraube.*

Sie wurden aus dem scharf ausgeprefsten, von der Bereitung des Mostes unter D. verbleibendem Rückstande rein ausgesucht und wie die früheren verbrannt.

2,129 Grm. bei 100° C. getrockneter Schalen lieferten, im kleinen Platintiegel verbrannt, 0,092 Grm. Asche = 4,321 pC.

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet
Kali	36,942	46,887
Natron	1,275	1,618
Kalk	17,121	21,731
Talkerde	3,506	4,451
Eisenoxyd . . .	1,553	1,971
Manganoxyduloxyd	0,403	0,511
Phosphorsäure . .	12,342	15,665
Schwefelsäure . .	3,059	3,882
Chlor	0,562	0,713
Kieselsäure . . .	2,026	2,571
Kohlensäure . .	14,035	„
Kohle und Sand .	5,491	„
	98,315	100,000.



G. *Kerne des Kleinburgunders.*

Nach der Verwendung des Saftes und der Schalen von den reifen Beeren der Kleinburgundertraube, blieben nur noch die Samenkerne übrig, und diese wurden zur Bereitung der zur vorliegenden Untersuchung nöthigen Quantität Asche benutzt.

a) 2,787 Grm. der bei 100° C. getrockneten Kerne gaben 0,076 Grm. Rückstand = 2,727 pC.

b) 2,264 Grm. der bei 100° C. getrockneten Kerne gaben 0,064 Grm. Rückstand = 2,826 pC.

Im Mittel wurde daher 2,776 pC. Asche erhalten.

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet
Kali	23,658	27,868
Natron	»	»
Kalk	27,319	32,179
Talkerde	7,239	8,527
Eisenoxyd . . .	0,387	0,455
Manganoxyduloxyd	0,296	0,348
Phosphorsäure . .	22,926	27,005
Schwefelsäure . .	2,036	2,398
Chlor	0,228	0,268
Kieselsäure . . .	0,809	0,952
Kohlensäure . . .	13,179	»
Kohle und Sand .	0,762	»
	98,839	100,000.

H. *Kerne der Schönfeilnertraube.*

Hierzu dienten diejenigen Kerne, welche zurückblieben, nachdem der Saft und die Schalen von den Beeren der Schönfeilnertraube aus D. und F. abgesondert worden waren.

a) Von 2,324 Grm. bei 100° C. getrockneter Kerne wurde 0,067 Grm. Asche erhalten = 2,882 pC.

b) Von 2,613 Grm. bei 100° C. Asche getrockneter Kerne wurde 0,073 Grm. Asche erhalten = 2,792 pC.

Im Mittel daher 2,837 pC.

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet
Kali	23,784	29,454
Natron	»	»
Kalk	28,720	35,567
Talkerde	6,937	8,590
Eisenoxyd . . .	0,523	0,647
Manganoxyduloxyd	0,365	0,452
Phosphorsäure . .	17,001	21,054
Schwefelsäure . .	2,106	2,608
Chlor	0,287	0,355
Kieselsäure . . .	1,028	1,273
Kohlensäure . .	16,262	»
Kohle und Sand .	1,028	»
	98,041	100,000.

I. *Holz der Kleinburgunderrebe auf verwittertem Plänermergel.*

Das hierbei verwendete ein- und zweijährige Rebenholz wurde derselben Weinpflanzung, welche die in C. benutzten Trauben geliefert hatte, entnommen und zwar, nachdem aus dem Abfallen der Blätter die Vegetation in den Stöcken als beendet angesehen werden konnte.

Vor der Einäscherung, welche ebenfalls in der Platinschale über der Weingeistlampe ausgeführt wurde, hatte man die Reben schnell mit einer Bürste unter Wasser sorgfältigst gereinigt.

a) 3,154 Grm. bei 100° C. getrockneten Holzes hinterliefsen 0,119 Grm. Asche = 3,773 pC.

b) 3,924 Grm. bei 100° C. getrockneten Holzes hinterliefsen 0,142 Grm. Asche = 3,618 pC.

Diefs giebt im Mittel 3,692 pC.

	Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet
Kali	39,373	44,154
Natron	3,076	3,449
Kalk	32,139	36,041
Talkerde	4,251	4,768
Eisenoxyd . . .	0,482	0,540
Manganoxyduloxyd	0,097	0,107
Phosphorsäure . .	6,292	7,055
Schwefelsäure . .	1,624	1,822
Chlor	0,756	0,847
Kieselsäure . . .	1,086	1,217
Kohlensäure . . .	9,673	„
Kohle und Sand .	1,328	„
	100,177	100,000.

Zur Erleichterung der Uebersicht sind in nachfolgender Tabelle I. sämmtliche Analysen zusammengestellt worden. In der letzten Abtheilung derselben habe ich die, in diesen Annalen Bd. LVII S. 69 bereits abgedruckte, Analyse der Weinrebenasche aus Porphyr, der Vergleichung wegen, nochmals beigefügt.

Tabelle II. enthält die Zusammenstellung des Gehaltes von anorganischen Bestandtheilen im frischen ungegohrenem Moste.

Tabelle I.

	A. Mostasche von unreifen blauen Trauben. Porphyr.	B. Mostasche von reifen blauen Trauben. Porphyr.	C. Mostasche von reifen blauen Trauben. Plänermergel.	D. Mostasche von reifen grünen Trauben. Porphyr.	E. Schalenasche von blauen Trauben. Porphyr.	F. Schalenasche von grünen Trauben. Prophyr.	G Kernenasche von blauen Trauben. Porphyr.	H. Kernenasche von grünen Trauben. Porphyr.	I. Rebenholzasche des Kleinburgunders. Plänermergel.	Rebenholzasche des Kleinburgunders. Porphyr.
Kali	66,334	65,043	71,852	62,745	41,656	46,887	27,868	29,454	44,154	37,309
Natron	0,329	0,423	1,205	2,659	2,130	1,618	„	„	3,449	2,436
Kalk	5,204	3,374	3,392	5,111	20,315	21,731	32,179	35,567	36,041	43,674
Talkerde	3,276	4,736	3,971	3,956	6,019	4,451	8,527	8,590	4,768	1,049
Eisenoxyd	0,729	0,427	0,091	0,403	2,107	1,971	0,455	0,647	0,540	0,654
Manganoxyduloxyd .	0,820	0,747	0,098	0,305	0,758	0,511	0,348	0,452	0,107	„
Phosphorsäure . . .	15,378	16,578	14,073	17,044	19,575	15,665	27,005	21,054	7,055	9,587
Schwefelsäure . . .	5,194	5,544	3,654	4,895	3,480	3,882	2,398	2,608	1,822	3,599
Chlor	0,745	1,029	0,474	0,700	0,496	0,713	0,268	0,355	0,847	0,969
Kieselsäure	1,991	2,099	1,190	2,182	3,464	2,571	0,952	1,273	1,217	0,723
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Aschengeh. in 100 Thl.	0,259	0,340	0,409	0,290	3,745	4,321	2,776	2,837	3,692	2,849

Tabelle II.

	A. In 100 Thln. frischen Mostes aus unreifen blauen Trauben. Porphyr.	B. In 100 Thln. frischen Mostes aus reifen blauen Trauben. Porphyr.	C. In 100 Thln. frischen Mostes aus reifen blauen Trauben. Plänermergel.	D. In 100 Thln. frischen Mostes aus reifen grünen Trauben. Porphyr.
Kali	0,1718	0,2212	0,2939	0,1819
Natron	0,0009	0,0014	0,0049	0,0077
Kalk	0,0134	0,0114	0,0139	0,0148
Talkerde	0,0086	0,0161	0,0163	0,0115
Eisenoxyd . . .	0,0019	0,0015	0,0003	0,0012
Manganoxyduloxyd	0,0021	0,0025	0,0004	0,0009
Phosphorsäure . .	0,0398	0,0564	0,0575	0,0494
Schwefelsäure . .	0,0134	0,0189	0,0149	0,0142
Chlor	0,0019	0,0035	0,0020	0,0020
Kieselsäure . . .	0,0052	0,0071	0,0049	0,0064
	0,2590	0,3400	0,4090	0,2900
Spec. Gew. bei 16° C.	1,060	1,085	1,080	1,065
100 Most brauchten an kohlensaur. Kali	1,520	1,055	1,250	1,110

Ueber Caffeïn und einige seiner Verbindungen;

von *Edward Chambers Nicholson.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London.)

Das Caffeïn wurde zuerst von Pfaff und Liebig *) im Jahre 1832 analysirt. Die Resultate, zu welchen diese beiden Chemiker gelangten, wurden durch eine gleichzeitige Analyse von Wöhler **) bestätigt.

*) Diese Annal. Bd. I S. 17.

**) Ebendaselbst.

Im Jahre 1838 veranlafste Prof. Liebig Hrn. Jobst*), sich mit der Untersuchung des Theïns zu beschäftigen. Aus seiner Analyse, welche dieselben Zahlen lieferte, ergab sich, dafs dieser Körper mit dem Caffeïn identisch ist. Auch Mulder**) erhielt bei der Analyse des Theïns gleiche Resultate; dasselbe gilt von Martius'***) Analyse des Guaranins, einer Substanz, deren Identität mit Caffeïn und Theïn schon früher von Berthemot und Dechastelus †) nachgewiesen worden war. Endlich hat Dr. Stenhouse ††) bei seiner Untersuchung des Paragay-Thee's einige Analysen des Theïns mitgetheilt, welche mit den Resultaten der vorher angeführten Chemiker vollkommen übereinstimmen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung aller dieser Versuchszahlen :

	Mittel der Analysen					
	Caffeïn		Theïn			Guaranin
	Liebig u. Pfaff	Wöhler	Mulder	Jobst	Stenhouse	Martius
Kohle	49,30	49,25	49,18	49,47	48,95	49,23
Wasserstoff	5,22	5,43	5,49	5,20	5,15	5,08
Stickstoff	28,86	»	28,53	28,90	»	28,83.

Der einfachste Ausdruck, welcher aus diesen Zahlen abgeleitet werden kann, ist :

$$C_8\ H_5\ N_2\ O_2.$$

Die Analyse des Theïnplatinchlorids von Stenhouse zeigt aber, dafs diese Formel verdoppelt und dafs das Aequivalent des Caffeïns durch die Formel :

$$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4$$

ausgedrückt werden mufs.

*) Diese Annal. Bd. XXV S. 63.
**) Bulletin des sciences phys. et de nat. Neerlande 1838. 32.
***) Diese Annal. Bd. XXXVI S. 93.
†) Ebendaselbst S. 90.
††) Ebendaselbst.

Die theoretischen Zahlen dieser Formel sind folgende :

16	Aeq.	Kohlenstoff	96	49,48
10	„	Wasserstoff	10	5,15
4	„	Stickstoff	56	28,86
4	„	Sauerstoff	32	16,51
1	„	Caffeïn	194	100,00.

Durch diese zahlreichen, wohl übereinstimmenden Versuche, hätte man denken sollen, wäre die Formel des Caffeïns über alle Zweifel festgestellt gewesen; nichts desto weniger hat Hr. Payen*) vor einiger Zeit der französischen Academie mitgetheilt, dafs ihn die Analyse des Caffeïns zu Resultaten geführt hat, welche wesentlich von denen seiner Vorgänger abweichen und zu folgender Formel :

$$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_3$$

führen, welche 1 Aeq. Sauerstoff weniger enthält als die bisher angenommene.

Die theoretischen Zahlen von Payen's Formel sind folgende :

16	Aeq.	Kohlenstoff	96	51,43
10	„	Wasserstoff	10	5,35
4	„	Stickstoff	56	30,34
3	„	Sauerstoff	24	12,88
1	„	Caffeïn	186	100,00.

Wir finden hier einen Unterschied von 2 pC. Kohle, welche Payen mehr erhalten hat als diejenigen, welche das Caffeïn vor ihm analysirt haben.

Um diese Abweichung aufzuklären, unternahm ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann einige Versuche über diese Frage. Der gröfsere Theil des in der

*) Comptes rendus de l'Academie.

Untersuchung verwandten Caffeïns erhielt ich von Hrn. Dr. Hofmann *), eine andere Quantität habe ich selbst dargestellt.

Caffeïn.

Um völliger Reinheit der nicht von mir selbst dargestellten Substanz sicher zu seyn, wurde diese mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gewaschen und getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise prachtvolle, lange weifse Nadeln, welche in der Luft getrocknet, vollkommen durchsichtig erscheinen, beim Erwärmen aber opak werden. Die im Wasserbade getrockneten Krystalle verloren nicht an Gewicht, als sie im Luftbade mehrere Stunden lang einer Temperatur von 130° ausgesetzt wurden.

Bei meiner eigenen Darstellung des Caffeïns verfuhr ich nach dem bekannten Verfahren; nämlich : Auskochen, Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, Zersetzung des gebildeten Niederschlages mit Schwefelwasserstoffsäure und oft wiederholtes Umkrystallisiren des erhaltenen Caffeïns aus Wasser und zuletzt aus Alkohol.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,3827 Grm. Caffeïn, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6948 Grm. Kohlensäure und 0,1860 Grm. Wasser.

II. 0,417 Grm. Caffeïn, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,7552 Grm. Kohlensäure und 0,1965 Grm. Wasser.

III. 0,3934 Grm. Caffeïn, meiner eigenen Darstellung, gaben 0,7123 Grm. Kohlensäure und 0,1878 Grm. Wasser.

In Procenten :

---

*) Ich verdankte diese Caffeïnkrystalle von der gröfsten Schönheit der wohlbekannten Güte des Hrn. E. Merck in Darmstadt.

A. W. H.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	49,51	49,39	49,37
Wasserstoff	5,22	5,23	5,30,

welche mit den theoretischen Zahlen von Prof. Liebig's Formel genau übereinstimmen :

				Theoretische Zahlen	Mittel d. Vers.
1	Aeq.	Kohlenstoff	96	49,48	49,42
10	„	Wasserstoff	10	5,15	5,28
4	„	Stickstoff	56	28,86	„
4	„	Sauerstoff	32	16,51	„
1	„	Caffeïn	194	100,00.	

Caffeïnplatinchlorid.

Beim Vermischen einer Auflösung von Caffeïn in Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid entsteht, wie Dr. Stenhouse gezeigt hat, ein Niederschlag von schön orangegelber Farbe. Werden die Lösungen heifs gemischt, so setzt sich das Doppelsalz beim Erkalten in schönen körnigen Krystallen ab, welche nach kurzem Waschen mit Alkohol vollkommen rein sind. Diese Krystalle sind nur wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, sie verändern sich nicht im Licht und erleiden keinen Gewichtsverlust im Wasserbade.

Bei der Analyse einer Reihe von Salzen, welche alle zu verschiedener Zeit dargestellt worden waren, erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,5382 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4765 Grm. Kohlensäure und 0,1387 Grm. Wasser.

II.	0,4881	Grm.	Platinsalz	gaben	0,1196	Grm.	Platin.
III.	0,4779	„	„	„	0,1172	„	„
IV.	0,6022	„	„	„	0,1482	„	„
V.	0,5781	„	„	„	0,1425	„	„
VI.	0,5246	„	„	„	0,1293	„	„

VII. 0,3847 Grm. Platinsalz, aus von mir selbst bereiteten Caffeïn dargestellt, gaben 0,0945 Grm. Platin.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	23,80	»	»	»	»	»	»
Wasserstoff	2,86	»	»	»	»	»	»
Platin	»	24,51	24,52	24,60	24,64	24,64	24,56,

welche vollkommen mit der von Stenhouse erhaltenen Formel:

$$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

übereinstimmen, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

			theoretische Zahlen	Mittel meiner Versuche	Stenhouse Mittel
16	Aeq. Kohlenstoff	96	23,97	23,80	24,22
11	» Wasserstoff	11	2,74	2,86	2,89
4	» Stickstoff	56	13,98	»	»
4	» Sauerstoff	32	8,02	»	»
3	» Chlor	106,5	26,59	»	»
1	» Platin	98,9	24,70	24,58	24,49
		400,4	100,00.		

Die Analysen des Caffeïns sowohl als der Platinverbindung stimmen so vollkommen mit Liebig's Formel, dafs an der Richtigkeit derselben wohl nicht gezweifelt werden kann.

Nach der von Payen vorgeschlagenen Formel sollte das Platinsalz nicht weniger als 24,46 pC. Kohle und 25,12 pC. Platin enthalten; es gaben aber verschiedene Platinbestimmungen von Stenhouse, so wie sechs Analysen, die ich im Vorherstehenden mitgetheilt habe, nie mehr als 24,64 pC., d. i. 0,6 pC. Platin weniger, als hätte erhalten werden müssen.

Nicht zufrieden jedoch mit diesen Beweisen, habe ich versucht, noch andere Verbindungen des Caffeïns darzustellen, durch welche sich das Atomgewicht dieser Substanz mit gleicher Schärfe ermitteln liefs.

Die folgenden Zeilen enthalten die Beschreibung einiger Doppelverbindungen, deren Analyse ebenfalls die oben angeführte Formel bestätigt.

Caffeïn und salpetersaures Silberoxyd.

Diese Verbindung wird erhalten, indem man einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd zu einer wässerigen oder alkoholischen Caffeïnlösung giefst. Wenn die Lösungen concentrirt sind, so scheidet sich die Doppelverbindung in weifsen krystallinischen Halbkugeln aus, welche sich fest an dem Gefäfse anhängen. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren, werden diese vollkommen rein erhalten. Die Krystalle dieser Verbindung können nicht sehr ausgebildet erhalten werden; sie sind weifs und werden im trockenen Zustande nicht vom Lichte verändert; im Feuchten färben sie sich violett. Sie sind schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, und können aus beiden Flüssigkeiten ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Diese Verbindung erleidet keinen Gewichtsverlust im Wasserbade, bei höherer Temperatur zerlegt sie sich unter Verflüchtigung von Caffeïn und Zurücklassung von metallischem Silber.

I. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4514 Grm. Substanz 0,4345 Grm. Kohlensäure und 0,1162 Grm. Wasser.
II. 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,744 Grm. Silber.
III. 0,2716 „ „ „ 0,810 „ „

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	26,45	„	„
Wasserstoff	2,86	„	„
Silber	„	29,76	29,82,

welche zu der Formel:

$$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4 + AgO\ NO_5$$

führen, wie sich aus nachstehender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

			theoretische Zahlen		gefunden
16	Aeq.	Kohlenstoff	96	26,37	26,45
10	„	Wasserstoff	10	2,74	2,86
5	„	Stickstoff	70	19,23	„
10	„	Sauerstoff	80	22,00	„
1	„	Silber	108	29,66	29,79.
			364	100,00.	

Aehnliche Doppelverbindungen schwacher basischer Körper mit salpetersaurem Silberoxyd sind schon früher beobachtet worden.

Werther *) hat zwei derartige Verbindungen mit Harnstoff:

$$C_2\ H_4\ N_2\ O_2 + AgO,\ NO_5 \text{ und}$$

$$C_2\ H_4\ N_2\ O_2 + 2\ (AgO,\ NO_5)$$

beschrieben, welche aber in Folge der eigenthümlichen Natur des Harnstoffs sehr leicht in cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak übergehen.

Ganz vor kurzem hat Horsford **) eine ähnliche Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Glycocoll analysirt, welche nach der Formel:

$$C_4\ H_4\ NO_3 + AgO\ NO_5$$

zusammengesetzt ist.

Alle diese Verbindungen gleichen den Verbindungen von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak. Nach H. Rose absorbirt das erstere Salz nicht weniger als 3 Aeq. trockenen Ammoniaks.

Caffeïn und Quecksilberchlorid.

Diese schöne Verbindung wird erhalten, wenn man eine wässerige oder alkoholische Caffeïnlösung mit einem Ueberschufs

*) Diese Annal. Bd. LVI S. 262.

**) Ebendaselbst Bd. LX S. 36.

von Quecksilberchlorid vermischt. Die Mischung bleibt klar, erstarrt aber nach einigen Augenblicken zu einer Masse kleiner weifser Krystalle, welche durch Umkrystallisiren davon aus Wasser oder Alkohol vollkommen rein erhalten werden.

Die reinen, aus Wasser umkrystallisirten Nadeln dieses Salzes gleichen in hohem Grade dem Caffeïn, nur sind die Krystalle nicht ganz so grofs. Sie sind sehr löslich in Alkohol, Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure, und scheinen mit letzterer eine krystallinische Verbindung einzugehen. Sie sind beinahe unlöslich in Aether.

Was die Constitution dieser Verbindung anlangt, so ist sie von der des Platinsalzes verschieden, indem das Caffeïn direct mit dem Quecksilberchlorid verbunden ist; sie gleicht in dieser Beziehung der von Dr. Hofmann analysirten Chlorquecksilberverbindungen des Anilins und Leucolins *). Die Quecksilberverbindungen dieser Art sind in der Regel leicht zersetzbar, das Caffeïnquecksilberchlorid dagegen ist so stabil, dafs es zum Sieden erhitzt werden kann, ohne die geringste Veränderung in seinen Eigenschaften zu erleiden. Es kann bei 100° getrocknet werden, bei welcher Temperatur es nichts an Gewicht verliert.

Bei der Analyse dieser Verbindung versuchte ich Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilberbestimmung in *einer* Operation zu vereinigen, was sehr gut gelingt. Die Mischung des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd wurde in eine etwa 26 Zoll langen Röhre gefüllt, und 6 Zoll Kupferdrehspähne aufgesetzt. Der Rest der Röhre, etwa 8 Zoll, wurde vor der Lampe zweimal eingeschnürt, so dafs ein zolllanges, längliches Gefäfs zur Aufnahme des Quecksilbers gebildet wurde. Nach beendeter Verbrennung hatte sich alles Quecksilber und der gröfste Theil des gebildeten Wassers zwischen den eingeschnürten Stellen der Röhre ange-

*) Diese Annal. Bd. XLVII S. 37.

sammelt. Die Röhre wurde jetzt an der hintern Einschnürung durch einen scharfen Feilstrich getrennt. Um Quecksilber und Wasser zu scheiden, wurde alsdann das Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator verbunden und ein durch Chlorcalcium getrockneter Luftstrom über das auf 100° erwärmte Quecksilber geleitet, bis das Chlorcalciumrohr keine Gewichtsvermehrung mehr zeigte.

Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten :

0,7833 Grm. Substanz gaben 0,5832 Grm. Kohlensäure, 0,1639 Grm. Wasser und 0,3365 Grm. Quecksilber.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, welche ich den berechneten Werthen gegenüberstelle :

				theoretische Zahlen	gefundene Zahlen
16	Aeq.	Kohlenstoff	96	20,68	20,30
10	„	Wasserstoff	10	2,15	2,32
4	„	Stickstoff	56	12,11	„
4	„	Sauerstoff	32	6,89	„
2	„	Chlor	70	15,08	„
2	„	Quecksilber	200	43,09	42,91
1	„	Caffeïn u. Quecksilberchlorid	464	100,00.	

Caffeïn und Goldchlorid.

Diese Verbindung bildet sich, wenn ein Ueberschufs von Goldchlorid zu einer Lösung von Caffeïn in Chlorwasserstoffsäure gefügt wird. Bei Anwendung concentrirter Lösungen erstarrt die Mischung alsbald zu einer Krystallmasse von prachtvoll citronengelber Farbe. Diese Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und im Wasserbad getrocknet. Aus alkoholischer Lösung angeschossen, stellen sie lange, orangengelbe Nadeln dar, welche einen höchst metallischen Geschmack besitzen. Sie sind löslich in Alkohol und

Wasser. Wird die wässerige Lösung einige Zeit im Sieden erhalten, so zersetzt sie sich, es schlägt sich eine gelbe, flockige Materie nieder, welche unlöslich in Wasser und Alkohol ist, sich aber in Chlorwasserstoffsäure löst. Zersetzung tritt übrigens schon ein, wenn die Lösung mehrere Stunden im Sandbade bei einer Temperatur von ungefähr 88° erhalten wird, wobei sich das Gold in glänzenden Blättern ausscheidet.

Das trockene Salz wird vom Licht nicht verändert und kann ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben:

I. 0,8530 Grm. Substanz 0,5525 Grm. Kohlensäure und 0,1622 Grm. Wasser.

II. 0,3224 Grm. Substanz gaben 0,1197 Grm. Gold.

III. 0,3019 » » » 0,1115 » »

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,72	»	»
Wasserstoff	2,11	»	»
Gold	»	37,12	36,93,

welche zu der Formel:

$$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4,\ H\ Cl,\ Au\ Cl_3$$

führen, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

			theoretische Zahlen	gefundene Zahlen
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	17,98	17,72
11 »	Wasserstoff	11	2,06	2,11
4 »	Stickstoff	56	10,50	»
4 »	Sauerstoff	32	6,01	»
4 »	Chlor	142	26,60	»
1 »	Gold	196,66	36,85	37,02
		533,66	100,00.	

Die folgende Zusammenstellung umfafst die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen:

Caffeïn	$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4$
Platinverbindung	$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$
Silberverbindung	$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4,\ AgO,\ NO_5$
Quecksilberverbindung	$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4,\ Hg\ Cl$
Goldverbindung	$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4,\ H\ Cl\ Au\ Cl_3$.

Aufser den genannten existiren noch verschiedene Doppelverbindungen des Caffeïns, welche ich indessen nicht analysirt habe.

Wird eine heifse alkoholische Caffeïnlösung mit einer alkoholischen Lösung von Cyanquecksilber gemischt, so setzen sich beim Erkalten Krystalle einer Doppelverbindung ab, welche in hohem Grade der eben beschriebenen Quecksilberchloridverbindung gleicht.

Eine Lösung von Caffeïn in Chlorwasserstoffsäure giebt einen schön braunen Niederschlag mit Chlorpalladium, und aus dem Filtrate scheidet sich nach einiger Zeit eine andere Verbindung in Form von gelben Schuppen aus, welche dem Bleijodid sehr ähnlich sehen.

Caffeïn giebt keinen Niederschlag mit schwefelsaurem Kupferoxyd, mit Zinnchlorür, essigsaurem Bleioxyd oder schwefelsaurem Quecksilberoxydul. Durch Kochen mit Eisenchlorid schlägt sich beim Erkalten eine rothbraune Fällung nieder, welche vollkommen löslich in Wasser und wahrscheinlich eine Doppelverbindung ist.

Analyse des schwer schmelzbaren böhmischen Glases, welches zu Verbrennungsröhren benutzt wird; von *Thomas Rowney.*

Das schwerschmelzbare Glas ist mehrfach untersucht worden; nach einander haben Berthier *), Dumas **), Gras ***) und kürzlich Peligot †) dasselbe analysirt. Alle diese Analysen scheinen sich auf die Varietät zu beziehen, welche zur Anfertigung von Pokalen verwendet wird, eine Kunst, in welcher sich die böhmischen Fabriken seit vielen Jahren auszeichnen.

Es schien mir von Interesse, mit den Resultaten dieser Analysen die Zusammensetzung des Glases zu vergleichen, welches bei der Verbrennung organischer Substanzen angewandt wird. Da die Eigenschaften, welche wir in dieser Varietät schätzen, sich wesentlich von denjenigen unterscheiden, welche wir von andern Glasarten fordern, so war eine bemerkenswerthe Abweichung in der Zusammensetzung dieses Materials, welches in so hohem Grade in den Fortschritten der organischen Chemie mitgewirkt hat, nicht unwahrscheinlich.

Die folgende Analyse wurde unter der Leitung des Hrn Dr. A. W. Hofmann ausgeführt. Das zur Analyse verwendete Glas stammte von einer Sendung Verbrennungsröhren, welche sich bei einer großen Anzahl von Versuchen als vorzüglich bewährt hatten. Diese Röhren ließen sich vor einer guten Lampe ohne große Schwierigkeit ausziehen, allein sie

*) Gmelin's Handbuch II. S. 365.

**) Dumas' Traité de chimie II. S.526.

***) Ebendaselbst.

†) Diese Annal. Bd. LX. S. 199.

veränderten kaum ihre Form im stärksten Kohlenfeuer, während der längsten Verbrennung. Sie vertrugen selbst sehr plötzliche Temperaturerhöhung, ohne zu zerspringen, und konnten in den meisten Fällen zu mehreren Verbrennungen benutzt werden.

Bei einer sorgfältigen qualitativen Analysen ergaben sich : *Kieselsäure*, *Kalkerde*, *Eisenoxyd*, *Thonerde*, *Manganoxydul*, *Bittererde*, *Natron* und *Kali* als Bestandtheile.

Die quantitative Analyse wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Aufschliefsen mittelst kohlensauren Natrons etc. ausgeführt. Diese Analyse, deren Details ich im dritten Bande der Memoirs of the London chemical Society mitgetheilt habe, lieferte im Mittel folgende Resultate :

Kieselsäure .	73,13
Kalkerde . .	10,43
Thonerde . .	0,30
Eisenoxyd . .	0,13
Bittererde . .	0,26
Manganoxydul	0,46
Natron . . .	3,07
Kali	11,49
	99,27.

Das Verhältnifs der Sauerstoffmenge in Basen und Säure ist nahezu wie 1 : 6.

Nach dieser Analyse scheint die Zusammensetzung der Verbrennungsröhren nicht wesentlich von derjenigen verschieden zu seyn, welche die obenerwähnten Chemiker für das böhmische Hohlglas ermittelten.

	Berthier	Dumas	Gras	Peligot
Kieselsäure .	71,7	69,4	71,6	76
Kalkerde . .	10,3	9,2	10,0	8
Thonerde . .	0,4	9,6	2,2	1
Eisenoxyd .	0,3	„	3,9	„
Manganoxydul	0,2	„	0,2	„
Bittererde . .	„	„	2,3	„
Natron . . .	2,5	„	„	„
Kali	12,7	11,8	11,0	15
	98,1	100,0	101,2	100.

In einem der letzten Hefte der deutschen Bearbeitung von Graham's Elementen finde ich folgende Analyse einer Verbrennungsröhre von Dr. Otto, welche, wie es scheint, nicht in die Zeitschriften übergegangen ist:

Kieselsäure	74,0
Kalkerde	7,2
Thonerde, Eisenoxyd	0,1
Kali	18,5.

Auch in dieser Varietät ist der Sauerstoff der Basen zu dem Sauerstoff der Säure im Verhältnifs wie 1 : 6. Natron fehlt vollkommen in derselben, dagegen finden wir eine ungewöhnlich grofse Menge Kali. — Die Anwesenheit geringer Quantitäten Natron scheint übrigens nach der ebenangeführten Analyse der Vortrefflichkeit des Verbrennungsglases keinen Eintrag zu thun.

Analyse eines nickelhaltigen Glockenmetalls;

von Dr. *A. Heyl* aus Darmstadt.

Die zu den nachstehenden Analysen verwendeten Proben Glockengut stammen von den Tönen des zweigestrichenen h und dreigestrichenen c des Glockenspiels in Darmstadt, dessen Tonumfang mit einer aufwärts steigenden chromatischen Quinte erweitert werden soll. Beide Glocken wurden im Jahr 1670 von Peter Hemony zu Amsterdam gegossen.

Versuche, die man anstellte, um die erwähnte Erweiterung des Tonumfangs zu erreichen mit Glocken, die mittelst einer aus 80 Kupfer und 20 Zinn bestehenden Speise gegossen waren,

führten nicht zum Ziel, da diese Glocken sich hinsichtlich der Klangfarbe durchaus nicht den Glocken Hemony's anschlossen.

Eine genaue chemische Analyse der Hemony'schen Glockenspeise liefs defshalb Aufschlufs erwarten; ich habe dieselbe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will und unter dessen Leitung ausgeführt *).

Die qualitative Analyse gab, aufser Kupfer und Zinn, den gewöhnlichen Bestandtheilen des Glockenguts, auch Blei und Nickel, so wie Spuren von Arsen zu erkennen.

Die nach den bekannten Methoden ausgeführte quantitative Analyse gab:

I. *Glockengut* 1) (Ton mit zweigestrichenem h). — 2,416 Grm. lieferten 0,6675 Grm. Zinnoxyd, 0,042 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,006 Grm. Eisenoxyd, 2,284 Grm. Kupferoxyd und 0,058 Grm. Nickeloxydul.

II. *Glockengut* 2) (Ton mit dreigestrichenem c). — 1,6286 Grm. lieferten 0,438 Grm. Zinnoxyd, 0,052 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,0035 Grm. Eisenoxyd, 1,451 Grm. Kupferoxyd und 0,0495 Grm. Nickeloxydul.

Diefs entspricht in Procenten:

	I.	II.
Zinn	21,67	21,06
Blei	1,19	2,14
Kupfer	73,94	72,52
Nickel	2,11	2,66
Eisen	0,17	0,15
Arsen	Spur	Spur
	99,08	98,53

*) Das Glockengut wurde mir von Hrn. Medicinalrath Merck in Darmstadt zur Untersuchung übergeben. Eine von Hrn. Wüst gleichzeitig ausgeführte Analyse gab Resultate, die mit denen des Hrn. Dr. Heyl ganz übereinstimmten. W l.

Analyse der officinellen Schwammkohle; von *Demselben.*

Von der officinellen Schwammkohle besitzen wir mehrere Untersuchungen, die, wie die nachstehende Zusammenstellung der Analysen von Ragazzini *), Herberger **), Sommer und Preufs ***) zeigen, in ihren Resultaten ziemlich von einander abweichen. Mehrere dieser Chemiker fanden einen Kupfer- und Bromgehalt, welche beiden Elemente ich in der von mir bereiteten Schwammkohle nicht auffinden konnte.

Die genannten Chemiker fanden für 100 Theile der Schwammkohle:

	Herberger	Ragazzini
Chlorkalium	0,73	»
Bromkalium . . . . } Jodkalium . . . . }	0,70	2,56
Jodnatrium	1,16	»
Schwefelsaurer Kalk .	6,64	»
Kohlensaurer Kalk . .	26,66	34,87
Kohlensaure Bittererde	3,86	»
Phosphorsaurer Kalk .	3,80	7,72
Eisenoxydul	8,57	8,55
Kupferoxydul . . .	Spur	1,05
Kieselerde	9,49	26,03
Kohle	38,24	19,17

*) Gazett. eclett. 1835 S. 94 und daraus im Pharm. Centralblatt 1835 S. 269.

**) Buchn. Repertor. Bd. II S. 399.

***) Archiv. d. Pharm. Bd. IX S. 134.

Nach Preufs liefern 100 Theile Schwämme durch Rösten:

Kohle	32,7
Kochsalz	11,2
Gyps	1,6
Jodnatrium	2,1
Brommagnesium	0,7
Kohlensaurer Kalk	10,3
Magnesia	0,4
Eisenoxydul	2,8
Phosphorsaurer Kalk	3,5
Verlust durch Rösten	34,3.

Die von mir zur Analyse verwendete Schwammkohle entwickelte mit Säuren deutlich Schwefelwasserstoff, in Folge der theilweisen Reduction des darin enthaltenen schwefelsauren Kalks; der wässerige, alkalisch reagirende Auszug enthielt Spuren eines löslichen Cyanmetalls, durch Eisenvitriol und Salzsäure nachweisbar, und die mit Wasser ausgelaugte Kohle entwickelte beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, ein Beweis ihres Stickstoffgehalts, der wahrscheinlich als Cyan (Paracyan) darin vorhanden ist. Derselbe wurde durch Glühen mit Natronkalk als Platinsalmiak bestimmt und als Cyan in Rechnung gebracht.

Der in Säuren unlösliche Theil der Kohle hinterliefs nach der völligen Einäscherung einen aus Sand und kieselsaurer Thonerde bestehenden Rückstand. Das Jod wurde als Jodpalladium bestimmt; der Schwefelwasserstoff als Schwefelsilber und als Schwefelcalcium berechnet; im übrigen wurde die bei Aschenanalysen gebräuchliche Methode befolgt. Auch ich kann die schon früher gemachte Erfahrung bestätigen, dafs der Jodgehalt der Schwammkohle mit der zunehmenden Temperatur und der Dauer des Röstens abnimmt.

100 Theile Schwammkohle enthalten nach meiner Analyse:

Kohle	10,47
Cyan	3,27
Jodmagnesium	0,24
Chlorkalium	0,16
Chlornatrium	6,15
Schwefelcalcium	0,47
Schwefelsaurer Kalk	8,88
Kohlensaurer Kalk	27,37
Phosphorsaurer Kalk	1,88
Eisenoxydul	6,85
Kieselsaure Thonerde	29,18
Sand	4,01
	99,82.

Ueber die Zersetzung des Spatheisensteins in höherer Temperatur;

von *E. Glasson* aus St. Petersburg.

Döbereiner fand im Jahr 1820*), dafs reiner Spatheisenstein in der Glühhitze bei völligem Luftabschlufs ein Gasgemenge liefert, welches auf 4 Maafs Kohlensäure 1 Maafs Kohlenoxyd enthält. Es ergiebt sich hieraus, dafs das rückständige Eisenoxydul auf 3 At. Oxydul 1 At. Oxyd enthalten müfste, wie diefs auch von L. Gmelin **) entwickelt worden ist. Fuchs ***) hat die Angabe von Döbereiner später

*) Schweigg. n. Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XXVIII S. 43.

**) Dessen Handb. der Chemie 3. Aufl. Bd. III S. 207.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII S. 168.

bestätigt, sofern er in dem nach dem Glühen des Eisenspaths bleibenden Rückstand mehr Oxydul und weniger Oxyd fand, als dem magnetischen Eisenoxyd entspricht.

Kürzlich publicirte jedoch H. Krämer*) eine Notiz über diesen Gegenstand, worin er behauptet, dafs der Spatheisenstein beim Glühen in einer Retorte oder in einem Medicinglase auf 2 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Kohlenoxyd liefere, auch soll dieses Verhältnifs der entwickelten Gase bei Anfang wie bei Ende des Versuchs sich ganz gleich bleiben. Er nimmt hiernach an, dafs das rückständige Oxydoxydul dem Magneteisenstein analog zusammengesetzt, also $= FeO, Fe_2 O_3$ sey, und dafs es demzufolge ein treffliches Material zur Gewinnung des pharmaceutischen Aethiops martialis abgebe.

Abgesehen davon, dafs Hr. Döbereiner dieser Angabe Krämers, die sich auf keineswegs genaue Versuche stützt, selbst schon widersprochen hat**), war die Frage, ob hierbei stets ein nach der Formel : $Fe_2 O_3 + 3 FeO$ oder $Fe_2 O_3 + FeO$ zusammengesetztes Oxydoxydul entsteht von hinreichendem Interesse, wefshalb ich gerne der Aufforderung des Hrn. Prof. Will entsprach und unter seiner Leitung diese Versuche wiederholte.

Der Spatheisenstein, der zu den nachstehenden Versuchen diente, stammte von Biber; er war, wie die nachstehende Analyse zeigt, allerdings nicht frei von Manganoxydul, Kalk- und Talkerde, es war indessen fast weifs, schön krystallisirt, und der reinste, den ich mir verschaffen konnte. Es lieferten nämlich :

1,4163 Grm. 1,070 Grm. Eisenoxyd und an Kohlensäure 0,5400 Grm.

2,701 Grm. gaben 0,3655 Grm. Manganoxydul und 0,012 Grm. in Säuren unlöslichen Rückstand.

---

*) Archiv der Pharm. Bd. XLI S. 29.

**) Ebendaselbst Bd. XLIII S. 5.

1,028 Grm. gaben 0,0205 Grm. kohlensauren Kalk und 0,0595 Grm. phosphorsaure Bittererde.

Diefs entspricht :

Eisenoxydul . . .	53,06
Manganoxydul . . .	4,20
Talkerde	2,26
Kalk	1,12
Kohlensäure . . .	38,41
Unlöslicher Rückstand	0,48
	99,53

oder :

Kohlensaures Eisenoxydul .	85,48
„ Manganoxydul	6,79
„ Bittererde . .	4,66
„ Kalk	2,00
Unlöslicher Rückstand . .	0,48
	99,41.

Er enthielt darnach nur 85,48 pC. kohlensaures Eisenoxydul, indessen ist das Verhalten der beigemengten kohlensauren Oxyde in der Glühhitze der Art, dafs daraus keine wesentlichen Aenderungen in dem Resultate des Versuchs sich ergeben können. Der Manganspath soll beim Glühen grüngraues Oxydul zurücklassen *), wahrscheinlich zeigt er indessen ein analoges Verhalten mit dem kohlensauren Eisenoxydul, in keinem Fall entsteht Manganoxydoxydul : $Mn_3 O_4$. Die kohlensaure Bittererde verliert ihre Kohlensäure als solche gänzlich, ebenso der kohlensaure Kalk, da der Glührückstand mit Säuren kaum ein Brausen zeigt. Diese Beimengungen können also nur dazu beitragen, das Verhältnifs der Kohlensäure zum Kohlenoxyd um ein geringes zu vermehren.

---

*) Gmelin's Handb. Bd. II S. 642.

Erhitzt man den Eisenspath in einer Probirröhre, so verknistert er lebhaft und zerfällt, indem seine Farbe sich in schwarz umändert, in lauter kleine Rhomboëder; dieses Verknistern ist häufig von einer Feuererscheinung begleitet; fast gleichzeitig beginnt die Gasentwickelung. Nimmt man den Versuch in einer schwerschmelzbaren, mit Quecksilber abgesperrten Glasröhre, also bei völligem Luftabschlufs vor, so zeigt der Glührückstand stets dasselbe Gewicht, man mag sehr starke oder schwache Glühhitze anwenden. Diefs ergiebt sich aus folgenden drei Versuchen:

I. 1,209 Grm. Eisenspath verloren beim Glühen mit der Spiritusflamme 0,4395.

II. 1,7435 Grm. verloren ebenso 0,6314.

III. 16,6735 Grm. verloren, in einer Verbrennungsröhre zwischen Kohlenfeuer stark geglüht, 6,0345.

Diefs entspricht für 100 Theile Eisenspath:

	I.	II.	III.
Glühverlust	36,27	36,22	36,20
Glührückstand	63,73	63,78	63,80.

Nimmt man das Glühen in einem lose bedeckten oder offenen Tiegel vor, so tritt, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, unter Gewichtsvermehrung des Rückstands völlige Umwandlung in Oxyd ein.

Zur Ausmittelung des Verhältnisses, in welchem die entwickelten Gase zu einander stehen, wurde ähnlich wie bei der sogenannten qualitativen Stickstoffbestimmung verfahren, indem man einige Gramme des Eisenspathes in einem damit fast völlig gefüllten und mit Gasleitungsröhre versehenen, schwerschmelzbaren Rohr erhitzte; das Gas wurde erst nach Austreibung der Luft in genau calibrirten Röhren über Quecksilber aufgefangen und in jeder einzelnen Röhre das Verhältnifs der Kohlensäure zum Kohlenoxyd bestimmt.

In dem Folgenden ist das Ergebnifs in der Reihenfolge zusammengestellt, wie sie aus dem Versuch hervorging:

	Gesammtvolum des Gases	Volum des Kohlenoxyds	Raumverhältnifs von CO_2 : CO
1.	293	23	11,7 : 1
2.	248	20	11,4 : 1
3.	338	25	12,5 : 1
4.	362	25	13,5 : 1
5.	334	46	6,2 : 1
6.	258	35	6,3 : 1
7.	282	44	5,4 : 1
8.	342	60	4,7 : 1
9.	340	60	4,7 : 1
10.	380	56	5,8 : 1
11.	302	44	5,8 : 1
12.	324	64	4,1 : 1
13.	302	60	4,0 : 1
14.	324	60	4,4 : 1
15.	340	52	5,5 : 1
16.	324	74	3,4 : 1
17.	100	26	3,0 : 1
18.	334	66	4,0 : 1
Gesammtverhältnifs	5527	840	5,5 : 1.

Läfst man die ersten vier Röhren aufser Rechnung, in der Voraussetzung, dafs das gröfsere Kohlensäurevolum in denselben Folge der Beimengungen des Eisenspaths ist, so erhält man das Verhältnifs von Kohlensäure zu Kohlenoxyd = 4,7 : 1. — So viel ersieht man deutlich, dafs das Verhältnifs beider Gase nicht in allen Stadien der Zersetzung dasselbe ist, sondern dafs das Volum des Kohlenoxyds mit der fortschreitenden Zersetzung und der steigender Temperatur zunimmt.

Ich bestimmte nun die Menge des in dem Glührückstande enthaltenen Eisenoxyds, indem ich denselben bei Luftabschlufs

in Salzsäure löste und das Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt ausfällte.

0,7652 Grm. desselben lieferten so 0,2609 Grm. Eisenoxyd = 34,09 pC.

100 Theile Eisenspath enthalten nach obiger Analyse:

Kohlensaures Eisenoxydul		Eisenoxydul	und liefern Glührückstand
85,4	=	53,06	63,8.

100 Theile Glührückstand enthalten hiernach:

	Eisenoxydul	Eisenoxyd	Eisenoxydul
als Fe O	52,48	»	52,48
im Fe_2O_3	30,68	34,09	»
im Ganzen	83,16.		

Auf 80 Eisenoxyd (1 Aeq.) enthielt der Glührückstand demnach 123 Eisenoxydul (= 3,4 Aeq.) oder nahezu auf 2 Aeq. Oxyd 7 Aeq. Oxydul; bringt man jedoch das in dem Eisenspath vorhandene Manganoxydul mit in Rechnung, in der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs es sich dem Eisenoxydul bei der Zersetzung gleich verhält, so sind in dem Glührückstand auf 80 Eisenoxyd 123 Eisenoxydul und 17 Manganoxydul, zusammen also 140 Oxydul von gleichem Atomgewicht vorhanden.

Diefs entspricht so nahe als möglich dem Verhältnifs:

$$Fe_2O_3 + 4 \left\{ \begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix} \right\}$$

welches verlangt in 100 Theilen:

			gefunden	
		berechnet	aus 100 Glührückstand	Nach Abzug der MgO, CaO etc.
4 Eisenoxydul	144	64,28	»	»
1 Eisenoxyd	80	35,72	34,05	36,3
$4FeO + Fe_2O_3 = 224$		100,00.		

Das Verhältnifs von 3 FeO zu Fe_2O_3 verlangt 42,5 pC. Eisenoxyd, die befolgte Methode liefert eher etwas mehr als zu

wenig, wefshalb das Oxydoxydul : 3 $FeO + Fe_2 O_3$ in dem Glührückstand nicht angenommen werden kann.

Die Zersetzung des Spatheisensteins in höherer Temperatur läfst sich demnach, wenn man nur das Endresultat im Auge hat, durch die Gleichung:

$$6 (FeO, CO_2) = 4 FeO, Fe_2 O_3 + 5 CO_2 + CO$$

ausdrücken; man sollte darnach genau 5 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Kohlenoxyd erhalten, was auch mit dem Resultat meiner Versuche so nahe als möglich übereinstimmt.

Das Oxydoxydul 4 $FeO + Fe_2 O_3$ ist hiernach dasselbe, wie es von Berthier*) im Hammerschlag angenommen worden ist, und wir hätten nun folgende Reihe der Oxydoxydule des Eisens:

$Fe_2 O_3 + FeO$	Magneteisen
$Fe_2 O_3 + 4 FeO$	Hammerschlag nach Berthier, Glührückstand des Eisenspaths
$Fe_2 O_3 + 6 FeO$	Hammerschlag nach Mosander.

Ueber die Zusammensetzung der Alkaloïde und einiger stickstoffhaltigen Körper;

von *A. Laurent* **).

Die Elementaranalyse der Alkaloïde bietet grofse Schwierigkeiten dar, indem eine Differenz von 0,2 — 0,3 pC. im Wasserstoffgehalt hinreicht, ihre Formel zu ändern. Die Mehrzahl der Analysen zeigt aber gewöhnlich einen solchen Ueberschufs, der in der Regel 1 Aeq. Wasserstoff entspricht. Ich

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XXVII S. 19.

**) Annal. de Phys. et de Chim. 3. sér. T. XIX p. 359.

habe mir defshalb die Aufgabe gestellt, den Gehalt an Wasserstoff genau zu bestimmen und dabei ein Verfahren eingeschlagen, das den Wasserstoff bis auf 0,1 pC. genau bestimmen läfst.

Ich trockne zuerst die Verbrennungsröhre und bringe dann die zu analysirende Substanz, gröblich mit wenig warmem Kupferoxyd gemischt, in dieselbe, bedecke dann das Ganze mit Kupferoxyd, das auf 200 — 250° erhitzt ist und das direct aus dem Tiegel, worin das Glühen vorgenommen wurde, geschöpft wird. Die auf diese Art gefüllte Röhre enthält keine Spur von Wasser. Nach Vollendung der Verbrennung wird die übrigbleibende Kohle durch Sauerstoff vollständig verbrannt. Zu diesem Zwecke bringe ich in eine Röhre von 30 — 40 Centimeter Länge etwa 3 — 4 Grm. geschmolzenes chlorsaures Kali, verbinde damit eine Uförmige Röhre, deren einer Schenkel mit Kalihydrat, und deren anderer mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Röhre mit chlorsaurem Kali stelle ich auf einen Rost und erwärme sie durch allmäliges Umgeben mit Kohlen.

Man regulirt die Entwickelung des Sauerstoffs weit leichter in einer Röhre, als in einer Retorte; wenn der Strom zu rasch geht, so genügt das Entfernen einer Kohle, nöthigenfalls nimmt man zur Sicherheitsröhre seine Zuflucht. Wenn der Sauerstoff nicht mehr von dem reducirten Kupfer absorbirt wird, so geht er rasch durch den Kaliapparat. In diesem Augenblick bricht man die ausgezogene Röhre ab. Man saugt dann wie gewöhnlich Luft durch, die von der Kohlensäure und der Feuchtigkeit in der Uförmigen Röhre befreit wird.

Man darf das Ende der Verbrennungsröhre erst dann in den Sauerstoffapparat bringen, wenn die ganze Röhre glüht und die Gasentwickelung fertig ist. Dann saugt man an, um einen verminderten Druck in der Röhre hervorzubringen, bricht die ausgezogene Spitze ab und bringt sie in die Cautchoucröhre des Sauerstoffapparats.

Morphin. — Für dasselbe sind zwei Formeln aufgestellt worden; die eine: C_{34} H_{18} N O_6 von Liebig, die andere

C_{35} H_{20} N O_6 von Regnault.

0,300 Grm. mehrmals umkrystallisirtes Morphin gaben 0,789 Grm. Kohlensäure und 0,178 Grm. Wasser.

0,400 Grm. derselben Substanz gaben 1,050 Grm. Kohlensäure und 0,240 Grm. Wasser.

Hiernach besteht dasselbe aus:

	berechnet		gefunden	
C_{34}	2550,0	71,58	71,73	71,59
H_{19}	237,5	6,66	6,59	6,66
N	175	»	»	»
O_6	600	»	»	»
	3562,5.			

Das Atomgewicht des Morphins wurde von Liebig zwischen 3613 — 3670, von Regnault von 3616 — 3700 gefunden.

Ich habe zur Bestimmung desselben folgenden Weg eingeschlagen. Aus den angeführten Versuchen ergiebt es sich, dafs das Morphin 34 oder 35 At. Kohlenstoff enthalten mufs. Enthält es 34 Atome, so erfordern 1000 Thle. salzsaures Salz eine Quantität von salpetersaurem Silberoxyd, welche 336 Theile Silber enthält; sind aber 35 Atome Kohlenstoff vorhanden, so verlangt es 330 Thle.

Ich habe daher 0,336 Grm. reines Silber abgewogen und dasselbe in zwei Theile getheilt, deren Gewicht 0,330 und 0,006 war.

Beide Theile wurden, jeder für sich, in reiner Salpetersäure gelöst und die erste Lösung in Wasser gegossen, das 1,000 salzsaures Morphin enthielt. Nach dem Schütteln und Absetzen setzte ich tropfenweise die Lösung von 0,006 Silber zu. Das neunte Zehntel dieser Lösung erzeugte noch einen Niederschlag. Es wurde dann der Rest zugefügt und die filtrirte

Lösung in zwei Theile getheilt. Der eine gab auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag mehr, in dem anderen erzeugte Salzsäure eine kaum sichtbare Trübung. Das Atomgewicht des Morphins ergiebt sich hiernach zu 3562,5.

Piperin.

Durch die Aenderung der Formel des Morphins wird dieses Alkaloïd dem Piperin isomer. Eine neue Analyse des letzteren Körpers lieferte von 0,300 Grm. Substanz 0,792 Grm. Kohlensäure = 71,66 pC. Kohlenstoff und 0,180 Grm. Wasser = 6,66 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen bestätigen die von Regnault vorgeschlagene Formel.

Chinin.

Liebig fand für dieses Alkaloïd die Formel :

$$C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2,$$

die nach den Versuchen von Regnault verdoppelt werden mufs.

Aus mehrmals umkrystallisirtem schwefelsaurem Chinin habe ich diese Basis dargestellt und in Aether gelöst. Die Lösung wurde verdampft, das Chinin längere Zeit im Schmelzen erhalten und dann analysirt.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,806 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

0,300 Grm. derselben Substanz gaben 0,809 Grm. Kohlensäure und 0,191 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel :

		berechnet	gefunden	
C_{38}	2850	73,4	73,27	73,54
H_{22}	275	7,1	7,14	7,07
N_2	350	»	»	»
O_4	400	»	»	»
	3875.			

Nach Gerhardt ist die Formel des Platindoppelsalzes: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 + 2 (Cl H, Cl_2 Pt) + 2 HO$, welche 2 At. Wasser bei 140° weggehen. Indessen stimmen die von Gerhardt gefundenen Zahlen noch besser mit meiner Formel, als mit der anderen überein. Er fand nämlich 26,3 Platin und 29,5 Chlor.

Nach meiner Formel ist die Zusammensetzung:

		berechnet
C_{38}	2850	»
H_{26}	325	»
N_2	350	»
O_8	600	»
Pt_2	2466	26,5
Cl_6	2655	29,6
	9246.	

Liebig fand in diesem Salz 26,4, 26,5 und 26,6 Platin.

Ich erhielt von 0,500 Substanz 0,133 Platin und von 1,000 Substanz 0,264 Platin.

Cinchonin.

Liebig stellt dasselbe durch die Formel: $C_{20} H_{11} N O$, Regnault durch $C_{20} H_{12} N O$, oder vielmehr das Doppelte dar.

Da durch die von mir aufgestellte Formel die Aehnlichkeit der Zusammensetzung von Chinin und Cinchonin nicht mehr vorhanden war, so habe ich auch die Analyse dieses Körpers wiederholt.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,849 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

0,300 Grm. derselben Substanz gaben 0,851 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden	
C_{38}	2850	77,55	77,22	77,36
H_{22}	275	7,48	7,47	7,51
N_2	350	»	»	»
O_2	200	»	»	»
	3675.			

In Betreff des Atomgewichts des Cinchonins zeigt diese Formel ziemliche Abweichung von den Versuchen. Indessen stimmen Regnault's Analysen des schwefelsauren, jodsauren und salpetersauren Salzes ziemlich gut damit überein.

Schwefelsaures Cinchonin : C_{38} H_{22} N_2 O_2 + SO_4 H :

	gefunden	berechnet
C	66,4	66,4
H	7,4 und 6,9	6,8.

Jodsaures Cinchonin : Ci + JO_6 H :

	gefunden	berechnet
C	48,9	48,6
H	5,2	4,9.

Salpetersaures Cinchonin : Ci + NO_6 H.

	gefunden	berechnet
C	63,8	63,8
H	6,4	6,4

Saures salzsaures Cinchonin. — Ich habe dieses Salz durch Behandlung von Cinchonin mit einem Ueberschufs von Salzsäure erhalten. Die Lösung wurde verdampft, der Rückstand in schwachem Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es sind rechtwinklige Tafeln mit rhombischer Basis. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol.

0,345 Grm. Substanz gaben 0,270 Grm. Chlorsilber = 78,25 pC. Nach der Formel :

$$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2 + Cl_2\ H_2$$

würde es 78,19 pC. Chlorsilber geben.

Platinchlorid giebt mit dem vorhergehenden Salz einen blafsgelben Niederschlag.

1,000 dieses Niederschlags, bei 100° getrocknet, hinterliefsen 0,272 Platin; 1,000 gaben 0,273.

Nach Gerhardt gehen bei 140° 2 Aeq. Wasser weg. Ich

habe daher 1,080 Chlorplatincinchonin auf 200° erwärmt; es verlor 0,028 Grm. Wasser, das schwach sauer war.

Die folgende Formel giebt :

		berechnet	gefunden	
$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2$	3675	„	„	„
$H_2\ Cl_2 + Cl_4$	2682	„	„	„
Pt_2	2460	27,26	27,2	27,3
$H_2\ O_2$	225	2,50	2,8	„
	9042.			

Cinchonin, plus 2 At. Sauerstoff, giebt demnach die Zusammensetzung des Chinins.

Chinolin und Leukol.

Nach Hofmann hat das Leukol die Formel : $C_{18}\ H_8\ N$; nach Bromeis ist die Formel des Chinolins : $C_{19}\ H_9\ N$; nach Gerhardt : $C_{19}\ H_{10}\ N$. Bromeis fand ferner zwei Hydrate desselben : Q + HO und Q + 3 HO.

In späterer Zeit schrieb mir Gerhardt, dafs es unmöglich sey, das Chinolin zu analysiren, weil es stets Kohlenwasserstoffe und Wasser enthalte; bei der Analyse des Platindoppelsalzes erhielt er :

Kohlenstoff 32,3 Wasserstoff 2,55.

Die Formel :

$$C_{18}\ H_7\ N + H\ Cl + Pt\ Cl_2$$

verlangt :

32,6 Kohlenstoff und 2,38 Wasserstoff.

Nach der Formel :

$$C_{18}\ H_8\ N,\ H\ Cl + Pt\ Cl_2$$

würden darin 2,66 pC. Wasserstoff enthalten seyn. Hofmann hat 2,58 gefunden.

Da in der Regel die Analysen einen Ueberschufs von Wasserstoff geben, so ergiebt sich zu Gunsten der Formel : $C_{18}\ H_7\ N$ eine gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Da ich die Frage durch Versuche zu entscheiden wünschte, so bemühte ich mich, reines Chinolin darzustellen. Aber vergebens versuchte ich diefs durch fractionirte Destillation, von Zeit zu Zeit erschienen stets Tröpfchen von Wasser. Selbst durch mehrtägiges Stehen über Chlorcalcium gelang es nicht, dasselbe davon zu befreien, so dafs ich von seiner Reindarstellung abstehen mufste.

Ich stellte darauf das Platindoppelsalz dar, indem ich die verdünnten und warmen alkoholischen Lösungen von salzsaurem Chinolin und Platinchlorid vermischte. Nach 24 Stunden hatten sich schöne gelbe Nadeln ausgeschieden, aber die Betrachtung durch die Loupe zeigte, dafs es ein Gemenge von zwei Salzen war, deren eines, in Gestalt von kleinen Körnern, nur in geringer Menge vorhanden war. Ich mufste daher von der Untersuchung des Salzes abstehen. Die Bildung des Chinolins erklärt sich nach den von mir angegebenen Formeln auf folgende Weise:

$$\underbrace{C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_4}_{\text{Chinin}} = \underbrace{C_{36}\ H_{14}\ N}_{\text{2 At. Chinolin.}} + C_2\ O_4 + H_8$$

$$\underbrace{C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2}_{\text{Cinchonin.}} + 2\ HO = C_{36}\ H_{14}\ N_2 + C_2\ O_4 + H_{10}$$

Lophin.

Ich habe für das Lophin folgende Formel aufgestellt:

$$C_{46}\ H_{17}\ N_2.$$

Bei Wiederholung der Analyse nach obigem Verfahren erhielt ich von:

0,300 Grm. Substanz 0,948 Grm. Kohlensäure und 0,138 Grm. Wasser.

0,300 Grm. Substanz 0,945 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

		berechnet	gefunden	
C_{34}	3450	86,25	86,18	85,91
H_{16}	200	5,00	5,10	5,14
N_2	350	8,75	8,72	8,95
	4000	100,00	100,00	100,00.

Picryl.

Eine Analyse von Picryl hatte mir früher die Formel :

$$C_{42}\ H_{14}\ N\ O_4$$

gegeben.

Schöne, aber schwach gefärbte Krystalle gaben von :

I. 0,300 Grm. Substanz 0,885 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

Nach neuer Krystallisation :

II. 0,300 Grm. Substanz 0,882 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

III. 0,300 Grm. Substanz 0,884 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

Es ergiebt sich hieraus die Formel :

		berechnet	früher	gefunden I.	II.	III.
C_{42}	3150,0	80,52	80,80	80,45	80,17	80,37
H_{15}	187,5	4,78	4,60	4,70	4,77	4,77
N	175,0	4,47	»	»	»	»
O_4	400,0	10,23	»	»	»	»
	3912,5	100,00.				

Die Verbindungen von Chlor und Brom mit Picryl zeigten eine beispiellose Anomalie, indem darin Picryl mit 1 Aeq. Chlor oder Brom verbunden war, während diese Körper sich nur zu 2 oder Multiple von 2 Aeq. verbinden.

Die neue Formel des Picryls zerstört diese Anomalie, indem diese Verbindungen werden :

$C_{42} H_{14} Cl N O_4$ und $C_{42} H_{13} Cl_2 N O_4$
$C_{42} H_{14} Br N O_4$ und $C_{42} H_{13} Br_2 N O_4$.

Narcotin, Cotarnin, Opiansäure etc.

Mehrere Formeln wurden für das Narcotin vorgeschlagen; Liebig gab zuerst die Formel:

$$C_{40} H_{20} N \cdot O_{12},$$

welche er später durch folgende ersetzte:

$$C_{48} H_{24} N O_{15}.$$

Regnault nahm darauf folgende Formel an:

$$C_{44} H_{23} N O_{13}.$$

Blyth fand später dieselbe procentische Zusammensetzung wie Regnault sie gefunden hatte; mit Hülfe des Platindoppelsalzes gelang es ihm jedoch auch, das Atomgewicht dieser Base und ihre Formel festzustellen, nämlich:

$$C_{46} H_{25} N O_{14}.$$

Wöhler entdeckte ferner eine neue Basis, Cotarnin, welche durch Behandlung von Narcotin mit Schwefelsäure und Braunstein erhalten wird. Blyth erhielt dieselbe Basis durch Einwirkung von Platinchlorid auf Narcotin. Die Formel des Cotarnins ist nach Wöhler: $C_{26} H_{13} N O_5$, und nach Blyth: $C_{25} H_{13} N O_6$. Blyth fand ferner, dafs sich gleichzeitig eine andere Basis dabei bilde, das Narcogenin, dessen Formel: $C_{36} H_{19} N O_{10}$, welche sich weiter in Cotarnin verwandeln läfst.

Endlich hat Wöhler durch Oxydation des Narcotins zwei neue Säuren gefunden, denen er die Formeln giebt:

Opiansäure: $C_{20} H_9 O_{10}$; Hemipinsäure: $C_{10} H_5 O_6$.

Blyth erhielt bei Behandlung von Cotarnin und Narcogenin mit Platinchlorid dieselben Säuren.

Mit den angegebenen Formeln kann man sich nur schwierig von der Bildung dieser Producte Rechenschaft geben.

Ich verdanke Hrn. Pelouze eine sehr schöne Probe von Opiansäure, welche ich der Analyse unterwarf.

0,350 Grm. Substanz gaben 0,783 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
C_{20}	1500	57,15	57,10
H_{10}	125	4,77	4,88
O_{10}	1000	38,08	38,02
	2625	100,00	100,00.

Wöhler's Formel verlangt nur 4,36 Wasserstoff. Aufserdem stimmt der von Blyth und Wöhler gefundene Wasserstoffgehalt besser mit meiner Formel als der ihrigen überein.

Es genügt, die Formel der Hemipinsäure zu verdoppeln, um die Beziehungen aufzufinden, welche zwischen ihr und der Opiansäure bestehen. Die Opiansäure verwandelt sich durch Absorption von 2 At. Sauerstoff in Hemipinsäure und wird dabei zweibasisch.

Das Mittel der Formeln von Wöhler und Blyth für Cotarnin ist : $C_{25}\frac{1}{2}\ H_{12}\ N\ O_{5}\frac{1}{2}$.

Ich vermehre den Kohlenstoff und Sauerstoff und schlage die Formel : $C_{26}\ H_{12}\ N\ O_6$ vor.

Nach dieser Correction erklären sich die Verwandlungen des Narcotins folgendermafsen.

Durch Oxydation wird aus :

Narcotin	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$
Cotarnin	$C_{26}\ H_{13}\ N\ O_6$
Es bleibt	$C_{20}\ H_{12}\ \ O_8$
	$-\ H_2\ +\ O_2$
Opiansäure	$C_{20}\ H_{10}\ \ O_{10}$
	$+\ O_2$
Hemipinsäure	$C_{20}\ H_{10}\ \ O_{12}$.

Andererseits bildet sich das Narcogenin durch Oxydation des Narcotins. Narcotin und Cotarnin können sich demnach vereinigen und geben Narcogenin.

Narcotin	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$
Cotarnin	$C_{26}\ H_{13}\ N\ O_{6}$
2 Aeq. Narcogenin	$C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20}$.

Man erhält endlich noch durch Oxydation von 2 Aeq. Narcotin :

2	Aeq.	Narcotin	$C_{92}\ H_{50}\ N_2\ O_{28}$
			$+\ O_4$
2	„	Narcogenin	$C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20}$
1	„	Opiansäure	$C_{20}\ H_{10}\ O_{10}$
2	„	Wasser	$H_2\ O_2$
			$C_{92}\ H_{50}\ N_2\ O_{32}$.

Ueber die Zusammensetzung des Gentianins;

von *M. Baumert*, Dr. med.

Das Gentianin galt lange Zeit für das bittere und heilkräftige Prinzip der Enzianwurzel. Später, als es H. Trommsdorff gelang, dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren von allem Bitterstoffe zu befreien, zählte man es zu den Farbstoffen *). Auch Leconte **), der im Auftrage Soubeiran's die verschiedenen Bestandtheile der Enzianwurzel studirte, fand das

*) Diese Annal. Bd. XXI S. 134.

**) Ebendaselbst Bd. XXV S. 200.

reine Gentianin ohne Geschmack und ohne besondere Wirkung auf den Organismus. Hierdurch veranlafst, und um jeder ferneren Verwechslung vorzubeugen, gab er dem reinen Präparate den Namen *Gentisin*. Diese Bezeichnung ist indessen nur theilweise angenommen worden.

Aufser dieser allgemeinen Vorstellung beschränken sich unsere Kenntnisse fast ausschliefslich nur auf einige der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers. Seine Zusammensetzung, die Art, wie er sich mit andern Körpern verbindet, sein eigentlich chemisches Verhalten blieben noch unermittelt.

Ich habe mich daher von neuem mit der Untersuchung des Gentianins beschäftigt und namentlich seine Zusammensetzung festzustellen gesucht.

Darstellung des Gentianins.

Die gepulverte trockene Wurzel wird mehrere Tage hindurch mit kaltem Wasser behandelt, um ihr einen Theil des Bitterstoffs zu entziehen. Der ausgeprefste Rückstand wird neuerdings getrocknet und mit starkem Alkohol erschöpft. Nachdem Letzterer gröfstentheils abdestillirt worden ist, bleibt eine braune, harzartige Masse von intensiv bitterem Geschmacke und saurer Reaction zurück. Uebergiefst man sie mit Wasser, so scheiden sich hellbraune Flocken ab, während der Bitterstoff, die Säure, Zucker u. s. w. in dem dunkel gefärbten Waschwasser gelöst bleiben. Diese Trennung erfolgt übrigens äufserst langsam, wenn der alkoholische Auszug nicht bis zur Syrupsconsistenz gebracht wurde. Alsdann entsteht eine gleichförmig trübe, dem Lehmwasser vergleichbare Flüssigkeit, die erst nach langer Zeit den Niederschlag fallen läfst. Durch fortgesetztes Auswaschen sucht man den Niederschlag möglichst vom Bitterstoffe zu reinigen. Er enthält aufser Gentianin ein dem Kautschuk nicht unähnliches Harz, Fett und Bitterstoff. Durch Behandlung mit Aether wird er vom Fett befreit und schliefslich nochmals in

starkem Alkohol gelöst. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine krystallinische Masse, die immer noch bitter schmeckt und Harz beigemengt enthält. Erst nach öfterem Umkrystallisiren schiefst das reine Gentianin in hellgelben, geschmacklosen Nadeln an.

Die Ausbeute ist immer sehr gering. Das Gentianin, schon in unbedeutender Menge in der Wurzel vorhanden, ist nicht ganz unlöslich in Wasser; noch löslicher ist es in Aether, den gröfsten Verlust erleidet man jedoch bei der letzten Reinigung durch die fortgesetzte Behandlung mit Alkohol.

Die Eigenschaft des Gentianins, nur durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt zu werden, veranlafste mich, den nach dem Auswaschen mit Wasser möglichst von Bitterstoff gereinigten Niederschlag neuerdings in Alkohol zu lösen. Durch den Zusatz von Bleizucker fällt ein grofser Theil des Harzes, mit Bleioxyd verbunden, in braunen Flocken heraus. Macht man hierauf die abfiltrirte Flüssigkeit ammoniakalisch, so setzt sich bei weiterem Zusatz von essigsaurem Bleioxyd das Gentianin, mit Bleioxyd verbunden, in orangefarbenen Flocken zu Boden. Indessen läfst die nach dem Zerlegen des Bleisalzes abfiltrirte Flüssigkeit, wenn sie zur Trockene gebracht wird, noch so viel Harz neben Gentianin zurück, dafs eine weitere Trennung durch Alkohol unvermeidlich ist und der eigentliche Zweck unerreicht bleibt. Auch in Hinsicht auf den Ertrag bin ich später wieder zu dem obigen, von Leconte angegebenen, Verfahren zurückgekehrt.

Wie gering übrigens die Ausbeute ausfällt, sieht man daraus, dafs Leconte angiebt, nie mehr als ein Tausendtheil Product erhalten zu haben. Ich erhielt aus zwanzig Pfund trockener Wurzel kaum eine Drachme reinen Gentianins, also noch weniger als den zweitausendsten Theil.

Einen Theil der zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Substanz bezog ich von Hrn. H. Trommsdorff, besonders aber von Hrn. E. Merck in Darmstadt. Ihre Qualität war

so vorzüglich, dafs ich sie nach einmaligem Umkrystallisiren zur Analyse benutzen konnte.

Gentianin.

Dasselbe krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln, die keinen Geschmack besitzen, wenn sie von allem Bitterstoffe gereinigt wurden. In Wasser ist es schwer löslich (1 Thl. Gentianin erfordert 3630 Thle. Wasser von 16° C.), löslicher in Aether, am leichtesten löst es sich in kochendem Alkohol. Auch in Alkalien ist es leicht löslich; eine kleine Menge Gentianins reicht hin, um eine alkalische Flüssigkeit goldgelb zu färben. Sein Löslichkeitsverhältnifs in Bezug auf Säuren, ist so verschieden, dafs ich später, wenn ich von den Verbindungen desselben mit Säuren spreche, darauf zurückkommen werde.

Das Gentianin ist luftbeständig, es enthält kein Krystallwasser. Man kann es bis auf 200° C. erhitzen, ohne dafs Wasserverlust oder Zersetzung Statt hat. Es verliert jedoch bei dieser Temperatur seinen Glanz und fängt an sich zu bräunen. Zwischen 300° und 340° sublimirt es; es entwickeln sich dann gelbe Dämpfe, die sich an den kalten Theilen des Gefäfses zu gelben, feinen Nadeln condensiren, während der gröfsere Theil unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs verkohlt zurückbleibt.

Zusammensetzung des Gentianins.

Da das Gentianin nur schwierig vollkommen verbrennt, so habe ich die nachfolgenden Analysen fast ohne Ausnahme mit Kupferoxyd ausgeführt und schliefslich Sauerstoff durch die Röhre geleitet.

I. 0,5605 Grm. Substanz gaben 1,337 Grm. Kohlensäure und 0,2097 Grm. Wasser.

II. 0,486 Grm. Substanz gaben 1,1599 Grm. Kohlensäure und 0,1855 Grm. Wasser.

III. 0,356 Grm. Substanz geben 0,849 Grm. Kohlensäure und 0,1315 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen geben in Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	65,05	65,09	65,04
Wasserstoff	4,15	4,24	4,10
Sauerstoff	30,80	30,67	30,86
	100,00	100,00	100,00

Hieraus läfst sich die Formel :

$$C_{14} H_5 O_5$$

ableiten, wie folgender Vergleich der berechneten mit dem Mittel der gefundenen Werthe zeigt :

			berechnet	als Mittel gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	65,11	65,06
5 „	Wasserstoff	62,5	3,87	4,16
5 „	Sauerstoff	500	31,02	30,78
1 „	Gentianin	1612,5	100,00	100,00.

Wenngleich obige Formel vorläufig nur als einfachster Ausdruck der gefundenen Zahlen Geltung hat, so werde ich doch der Uebersichtlichkeit wegen die nachfolgenden Verbindungen des Gentianins nach derselben entwickeln. Die Gründe, zufolge deren sie auch die absolute Atomenzahl des Gentianins ausdrückt, kann ich erst am Schlusse aufführen.

Verbindungen des Gentianins.

Das Gentianin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Seiner Natur nach indifferent, verbindet es sich mit Säuren wie mit Basen, ohne die Elemente des Wassers abzugeben. Auch die grofse Mannichfaltigkeit seiner Verbindungen, die nicht allein von der Darstellungsweise oder der Quantität der angewendeten Stoffe, sondern in gewissen Fällen sogar von dem öfteren oder selteneren Umkrystallisiren abhängen, spricht für diesen seinen indifferenten Character. Obschon es die Kohlensäure aus den

löslichen kohlensauren Salzen austreibt, so ist andererseits schon die Kohlensäure der Luft fähig, gewisse Verbindungen des Gentianins, so lange dieselben nicht lufttrocken sind, zu zerlegen. Wenigstens tritt diese Zersetzung überall ein, wenn die Kohlensäure mit dem angewandten Metalloxyde ein in Bezug auf das Menstruum schwer lösliches Salz bildet.

a. *Gentianin mit Natron.*

Ich habe zunächst die Verbindungen des Gentianins mit Natron untersucht, theils weil dieselben leicht krystallisirt erhalten werden, theils weil sie mir Aufschlufs über das Atom zu geben versprachen. Im allgemeinen krystallisiren sie in goldgelben Nadeln, mit oder ohne Krystallwasser. Die Erstern verwittern an der Luft. Sie reagiren alle alkalisch und sind im Wasser leichter löslich als das Gentianin. Bei Zusatz von mehr Wasser werden sie jedoch zersetzt in Gentianin, welches sich in blafsgelben Flocken ausscheidet, und in Natron, das schnell Kohlensäure anzieht. Auch in Alkohol sind sie leicht löslich, indessen darf man das Auswaschen und Umkrystallisiren nicht lange fortsetzen, weil ihr Natrongehalt sich dadurch vermindert, bis endlich reines Gentianin zurückbleibt. Von Säuren werden sie mit Leichtigkeit zerlegt. Selbst die Kohlensäure bewirkt diese Zerlegung vollständig.

I. *Dreifach Gentianin-Natron* : ($NaO + 3\,C_{14}\,H_5\,O_5$). — Eine Portion Gentianin wurde mit kohlensaurem Natron so lange in Alkohol von 90 pC. gekocht, als sich noch etwas löste. Die Lösung färbte sich goldgelb, ein Beweis, dafs Gentianin in die Verbindung eingetreten war. In der abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle an, die in absolutem Alkohol von neuem umkrystallisirt wurden. Diese Verbindung ist ohne Krystallwasser.

Bei 100° C. getrocknet ergab die Analyse:

I. 0,193 Grm. Substanz gaben 0,032 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,2993 Grm. Substanz gaben 0,654 Grm. Kohlensäure und und 0,1045 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich das Atom der Verbindung :

berechnet	gefunden
5228,4	5373

und für 100 Theile :

			berechnet	gefunden
42	Aeq. Kohlenstoff	3150	60,25	59,60
15	» Wasserstoff	187,5	3,67	3,88
15	» Sauerstoff	1500	28,61	29,25
1	» Natron	390,9	7,47	7,27
1	» dreifach Gentianin-Natron	5228,4	100,00	100,00

Hiernach sind 3 At. Gentianin mit 1 At. Natron in Verbindung getreten.

II. *Zweifach-Gentianin-Natron :*

$$(NaO + 2\ C_{14}\ H_5\ O_5 + 8\ aq.).$$

Um zu sehen, ob nicht noch mehr Natron aufgenommen wurde, habe ich die vorige Verbindung wieder in Alkohol gelöst und eine wässerige Auflösung von kohlensaurem Natron hinzugesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dafs kein Gentianin abgeschieden wurde. Alsdann brachte ich diese Mischung zur Trockne und zog sie mit kochendem absolutem Alkohol aus. Die erhaltenen Krystalle wurden einmal umkrystallisirt. Sie verwittern an der Luft; ihre goldgelbe Farbe geht beim Trocknen bis 100° C. in's Braune über.

Bei der Analyse erhielt ich aus :

I. 0,2735 Grm. Substanz 0,051 Grm. kohlensaures Natron.

II. 0,219 Grm. Substanz 0,466 Grm. Kohlensäure und 0,0735 Grm. Wasser,

somit für das Atom der Verbindung :

berechnet	gefunden
3615,9	3571

und für die Zusammensetzung in 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
28 Aeq.	Kohlenstoff	2100	58,08	58,04
10 „	Wasserstoff	125	3,45	3,72
10 „	Sauerstoff	1000	27,66	27,30
1 „	Natron	390,9	10,81	10,94
1 „	zweifach Gentianin-Natron	3615,9	100,00	100,00.

Ich habe den Krystallwassergehalt bestimmt :

I. 0,3425 Grm. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,069 Grm. oder 20,14 pC. Wasser.

II. 0,2775 Grm. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,056 Grm. oder 20,18 pC. Wasser.

Dieser Verlust entspricht 8 At. Wasser, oder nach der Theorie 19,93 pC. Wasser.

In der Erwartung, eine Verbindung zu erhalten, welche auf 1 At. Natron nur 1 At. Gentianin enthielte, löste ich Gentianin in Aetznatronlauge, brachte die Lösung zur Trockene und zog sie mit absolutem Alkohol aus. Es ist klar, dafs nach diesem Verfahren die gröfstmöglichste Menge Natron in die Verbindung eintreten mufste.

Folgendes lehrte mich die Analyse :

0,4045 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,0745 Grm. kohlensaures Natron.

Hieraus ergeben sich der Natrongehalt und das Atom, übereinstimmend mit der Theorie, nämlich :

berechnet	gefunden
3615,9	3615,9

und

berechnet	gefunden
10,81	10,81.

Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes ergab :

1,192 Grm. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,240 Grm. oder 20,14 pC. Wasser, entsprechend 8 At. Wasser.

Diese Verbindung ist somit dieselbe, wie die eben erwähnte.

So überraschend mir diese Uebereinstimmung zweier Verbindungen bei verschiedener Darstellungsweise war, so wenig scheint sie mir geeignet, dasjenige zu widerlegen, was ich im allgemeinen den Verbindungen des Gentianins vorausschickte. Vielmehr wird die grofse Mannichfaltigkeit derselben sich noch wiederholt im Verlaufe meiner Abhandlung herausstellen. Hier schon will ich aber einen Versuch Leconte's erwähnen, der meine Meinung unterstützen dürfte. Derselbe verdampfte eine Auflösung von Gentianin in Aetznatron fast vollständig zur Trockene, löste die erhaltene krystallinische Masse in Alkohol von 30° auf und erhielt beim Erkalten lange goldgelbe Nadeln von Gentianin-Natron. Durch Verbrennen und Zusatz von Schwefelsäure bestimmte er den Natrongehalt. Nach wiederholten Versuchen erhielt er 6,81 Natron und 93,19 Gentianin. Leider hat derselbe keine weitern Analysen vorgenommen. Berechnet man jedoch nach der von mir gefundenen Formel des Gentianins die Zusammensetzung dieser Verbindung, so erhält man 7 At. Gentianin auf 2 At. Natron, nämlich :

berechnet	gefunden
6,47	6,81.

Es folgt hieraus, dafs dasselbe Verfahren verschiedenartige Verbindungen hervorbringen kann, dafs also, soll anders dieselbe Verbindung ein zweitesmal erhalten werden, Umstände berücksichtigt werden müssen, welche bei den meisten chemischen Processen gar nicht in Betracht kommen.

III. *Sechsfach Gentianin-Natron* :

$$(NaO + 6\ C_{14}\ H_{5}\ O_{5} + 1\ aq.).$$

Als ich in Alkohol gelöstes Gentianin mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron mischte, ohne dafs Gentianin

abgeschieden wurde, das Gemisch zur Trockene brachte und mit Alkohol auszog, erhielt ich Krystalle, welche 1 At. Natron auf 6 At. Gentianin enthielten. In ihren physikalischen Eigenschaften glichen sie den vorigen Verbindungen.

Folgendes ergab nämlich deren Analyse :

0,231 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,0215 Grm. schwefelsaures Natron.

Diefs giebt für das Atom der Verbindung :

berechnet	gefunden
10066	9572.

Der Versuch ergab 4,08 pC. Natron, die Theorie erfordert 3,8 pC.

Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes lieferte folgendes Resultat :

0,257 Grm. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,026 Grm. oder 10,12 pC. Wasser, entsprechend 1 At. Wasser.

Es würde nicht schwer seyn, die Zahl dieser Verbindungen noch weiter auszudehnen, je nachdem man die Art der Darstellung modificiren wollte. Ich habe zu verschiedenen Malen Verbindungen erhalten, die ich entweder als Gemenge mehrerer, oder als Verbindungen von sehr hohem Atomgewichte betrachten konnte. Wesentlich war dabei nur, dafs in ihnen das enthaltene Gentianin sich durchgängig als ein Multiplum der Formel : C_{14} H_5 O_5 herausstellte. Dagegen gelang es mir nicht, eine Verbindung darzustellen, in welcher auf 1 At. Natron nur 1 At. Gentianin enthalten gewesen wäre. Ich werde auf diesen Umstand am Schlusse meiner Arbeit zurückkommen.

B. *Gentianin mit Kali.*

Diese Verbindungen stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften und selbst in ihrer Krystallform mit denen des Gentianin

und Natron überein; ich habe daher über dieselben nichts hinzuzufügen.

I. *Vierfach Gentianin-Kali :*

$$(KO + 4\ C_{14}\ H_5\ O_5 + 3\ aq.).$$

Eine alkoholische Lösung von Gentianin wurde mit einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Kali vermischt, wobei ich wieder die Ausscheidung von Gentianin vermied, die Mischung alsdann eingedampft und der Rückstand mit Alkohol von 90 pC. ausgezogen. Erst nach längerer Zeit krystallisirte die Verbindung in sternförmig gruppirten, goldgelben Nadeln aus der Auflösung.

Ihre Analyse ergab Folgendes :

0,357 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,044 Grm. kohlensaures Kali.

Das Atom der Verbindung ist demnach :

berechnet	gefunden
7039,9	7018

und der Gehalt an Kali :

Theorie	Versuch
8,38	8,40.

Der Krystallwassergehalt wurde bestimmt :

0,3745 Grm. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,0175 Grm. Wasser, entsprechend 3 At. Wasser oder 4,67 pC.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich eine Verbindung, in welcher sich 4 At. Gentianin mit 1 At. Kali vereinigt haben.

II. *Zwei- und ein halbfach Gentianin-Kali :*

$$(2\ KO + 5\ C_{14}\ H_5\ O_5 + 16\ aq.).$$

Aetzkali und Gentianin wurden in Alkohol von 90 pC. so lange gekocht, bis sich alles Gentianin gelöst hatte. Die von dem ungelöst zurückgebliebenen Kali abfiltrirte Flüssigkeit setzte

beim Erkalten goldgelbe, seidenglänzende Nadeln ab. Diese wurden durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt und bei 100° C getrocknet.

Bei der Analyse erhielt ich :

0,2475 Grm. Substanz gaben 0,06 Grm. schwefelsaures Kali.

Diefs giebt für das Atom der Verbindung :

berechnet	gefunden
9242,3	8982

und für den Kaligehalt :

berechnet	gefunden
12,77	13,11.

Zur Bestimmung des Krystallwassers trocknete ich :

0,630 Grm. lufttrockene Substanz bei 100° C.; sie verloren 0,1025 Grm. oder 16,27 pC. Wasser.

Dieser Verlust entspricht 16 At. Wasser, oder nach der Theorie 16,30 pC. Die gefundenen Zahlen ergeben eine Formel, nach welcher 2 At. Kali sich mit 5 At. Gentianin verbunden haben.

III. *Zweifach Gentianin-Kali* :

$$(KO + 2\ C_{14}\ H_5\ O_5 + 5\ aq.).$$

Als die Mutterlauge der vorigen Verbindung von neuem krystallisirte und als die erhaltenen Krystalle durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt waren, erhielt ich bei der Analyse Folgendes :

I. 0,201 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,045 Grm. kohlensaures Kali.

II. 0,258 Grm. Substanz gaben 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,0835 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen gaben für das Atom :

berechnet	gefunden
3814,9	3863

und für 100 Theile :

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	Kohlenstoff	2100	55,05	54,74
10	„	Wasserstoff	125	3,27	3,51
10	„	Sauerstoff	1000	26,22	26,48
1	„	Kali	589,9	15,46	15,27
			3814,9	100,00	100,00.

Die Bestimmung des Krystallwassergehalts ergab :

1,077 Grm. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,132 Grm. oder 12,25 pC. Wasser. Dieser Verlust entspricht 5 At. Wasser.

Diese zweite Krystallisation ist also eine Verbindung von 2 At. Gentianin mit 1 At. Kali, verschieden von der ersten Krystallisation durch ihren geringeren Gehalt an Gentianin.

Auch über die Mannichfaltigkeit der Gentianin-Kaliverbindungen brauche ich mich nur auf das bei Gelegenheit der Gentianin-Natronverbindungen bereits angeführte zu berufen. Auch mit Kali konnte ich keine Verbindung darstellen, in der nur 1 At. Gentianin auf 1 At. Kali enthalten war.

C. *Gentianin mit Baryt.*

I. *Einfach Gentianin-Baryt* : ($BaO + C_{14} H_5 O_5$). — Mischt man eine alkoholische Lösung von Gentianin mit Barytwasser, so entsteht ein orangefarbener, flockiger Niederschlag. Er schrumpft beim Trocknen aufserordentlich zusammen und erhält seine ursprüngliche Farbe erst beim Zerreiben wieder. So lange er nicht vollkommen trocken ist, zieht er die Kohlensäure der Luft begierig an und enthält dann immer kohlensauren Baryt beigemengt. Man mufs daher das Auswaschen und Trocknen beschleunigen, um den Luftzutritt möglichst zu vermeiden. Ich habe den unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Niederschlag der Analyse unterworfen.

0,413 Grm. Substanz gaben 0,201 Grm. kohlensauren Baryt.

Das Atom der Verbindung ist demnach :

berechnet	gefunden
2569,38	2531

und der Barytgehalt in 100 Theilen :

berechnet	gefunden
37,24	37,80.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die einfache Formel : $BaO + C_{14}\ H_5\ O_5$, entsprechend 1 At. Gentianin und 1 At. Baryt. Wiederholte Versuche ergaben mir den Barytgehalt in den obigen nahestehenden Zahlen : 38,54 pC. und 39,01 pC. Die Zunahme um 1 bis 2 pC. mufs auf Rechnung des beigemengten kohlensauren Baryts gesetzt werden, eine Annahme, die durch das Mikroscop und durch den Zusatz einer Säure bestätigt wurde.

Mischt man eine alkoholische Gentianinlösung mit einer wässerigen Auflösung von Chlorbarium oder essigsaurem Baryt, so bleibt die Flüssigkeit klar, wenn anders nicht Gentianin abgeschieden wurde. Bei Zusatz von Ammoniak färbt sie sich goldgelb, und nach einiger Zeit fallen orangefarbene Flocken heraus, ihrem Ansehen nach gleich der mittelst Aetzbaryt erhaltenen Verbindung. Da ihre Darstellungsweise noch mehr die Verunreinigung mit kohlensaurem Baryt begünstigt, so konnte ich keinen weiteren Aufschlufs über das Atom von ihnen erwarten.

Indessen behält die obige Analyse für die Bestimmung des Atomgewichts des Gentianins ihren Werth, sie wird unter den später zu liefernden Beweisen Einen mehr für die einfache Formel : $C_{14}\ H_5\ O_5$ abgeben.

D. *Gentianin mit Bleioxyd.*

Von einer Bleizuckerlösung wird das Gentianin nicht gefällt; setzt man jedoch der alkoholischen Lösung des Gentianins einige Tropfen Ammoniak hinzu, oder nimmt man sofort ein

basisch-essigsaures Bleisalz, so fällt das Gentianin, mit Bleioxyd verbunden, in voluminösen, orangefarbenen Flocken heraus. Der Niederschlag schrumpft beim Trocknen sehr zusammen, erhält aber, trocken zerrieben, seine ursprüngliche Farbe wieder. Seine Zusammensetzung ist wieder sehr verschieden, je nach dem Verfahren und der Quantität der angewendeten Substanzen. Ich habe vier Bleisalze von verschiedener Zusammensetzung untersucht.

I. *Zweifach Bleioxyd-Gentianin* : ($2\ PbO + C_{14}\ H_5\ O_5$). — Eine alkoholische Lösung von Gentianin, der einige Tropfen Ammoniak hinzugesetzt waren, mischte ich mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Ich beobachtete hierbei wieder die Vorsicht, dafs der Flüssigkeit nicht alles Gentianin entzogen wurde, was durch die gelbe Farbe der über dem orangefarbenen Niederschlage befindlichen Lösung leicht zu erkennen ist. Seine Analyse ergab nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. :

I. 0,4674 Grm. Substanz gaben, nach der Behandlung mit Essigsäure, 0,0358 Grm. Blei und 0,258 Grm. Bleioxyd.

II. 0,6105 Grm. Substanz gaben 0,5283 Grm. Kohlensäure und 0,0755 Grm. Wasser.

Diefs giebt für das Atom der Verbindung :

berechnet	gefunden
4401,5	4396.

und in 100 Theilen :

				berechnet	gefunden
14	Aeq.	Kohlenstoff	1050	23,86	23,60
5	„	Wasserstoff	62,5	1,42	1,37
5	„	Sauerstoff	500	11,36	11,58
2	„	Bleioxyd	2789	63,36	63,45
1	„	Bleioxyd-Gentianin	4401,5	100,00	100,00.

Es sind hiernach 2 Aeq. Bleioxyd mit 1 Aeq. Gentianin in Verbindung getreten.

Man erhält eine Verbindung von 6 At. Gentianin auf 11 At. Bleioxyd, wenn man eine wässerige Lösung von zweifach-

basischem Salze mit einer alkoholischen Gentianinlösung vermischt, ohne wiederum alles Gentianin aus der Lösung auszuscheiden. Nämlich :

I. 0,468 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz lieferten nach dem Zusatz von Essigsäure 0,202 Grm. Blei und 0,069 Grm. Bleioxyd.

II. 0,2955 Grm. Substanz gaben 0,245 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,5055 Grm. Substanz gaben 0,469 Grm. Kohlensäure und 0,0665 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
84 Aeq.	Kohlenstoff	6300	25,14	25,30
30 „	Wasserstoff	375	1,49	1,46
30 „	Sauerstoff	3000	11,98	12,00
11 „	Bleioxyd	15339,5	61,39	61,24
		25014,5	100,00	100,00.

Ein anderesmal, als ich die Verbindung wie die erst erwähnte darzustellen versuchte, erhielt ich 4 At. Gentianin auf 7 At. Bleioxyd und endlich eine Verbindung, entsprechend 8 At. Gentianin und 13 At. Bleioxyd. Wichtig ist auch hier nur der Umstand, dafs wenn man diese letzten drei Verbindungen auch als Gemenge betrachten wollte, in allen Fällen das darin enthaltene Gentianin durch die Formel : $(C_{14}\ H_5\ O_5)^n$ ausgedrückt werden müfste.

Die Verbindungen des Gentianins mit den übrigen Metalloxyden schienen mir für meinen Zweck von geringerem Interesse. Einzelne derselben zeichnen sich durch ihre Farbe aus; so giebt Gentianin mit Kupfersalzen grüne, mit Eisenoxydsalzen rothbraune Niederschläge u. s. w. Mit Silber eine Verbindung darzustellen, ist mir nicht gelungen, da dieselben reducirt werden.

Gentianin mit Säuren.

Die Verwandtschaft des Gentianins zu den Säuren ist bei weitem beschränkter wie zu den Basen. Einige derselben, wie Salzsäure, Essigsäure und schweflige Säure, äufsern gar keine Wirkung auf dasselbe. Ich habe auch nicht gefunden, dafs sie in verdünntem Zustande mehr Gentianin auflösen, als das Wasser.

Reibt man wasserfreie Schwefelsäure mit Gentianin zusammen, so entsteht, wenn die Erhitzung möglichst vermieden wurde, eine olivengrüne Flüssigkeit. Wird die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt neutralisirt, so läfst sich das Gentianin wieder ausscheiden. Das erste Hydrat der Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf; bei Zusatz von Wasser fällt es in blafsgelben Flocken heraus. In beiden Fällen wird es in seiner ursprünglichen Form erhalten, wenn man es nach dem Auswaschen und Trocknen in Alkohol löst und denselben verdampft. Mit verdünnter Schwefelsäure kann man es kochen, ohne dafs es sich verändert. Da es wenigstens denkbar war, dafs es vermöge seiner Zusammensetzung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker umgewandelt werden könnte, setzte ich diesen Versuch durch mehrere Tage fort, ohne jedoch die geringste Veränderung des Gentianins wahrzunehmen.

Interessanter ist die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe. Salpetersäure von 1,43 specifischem Gewicht, die vollkommen frei ist von Untersalpetersäure, löst es mit prachtvoll dunkelgrüner Farbe auf. Setzt man Wasser hinzu, so scheidet sich ein grünes Pulver ab und die Flüssigkeit erscheint gelb gefärbt. Um das Präparat rein zu erhalten, darf das Wasser nur allmälig und unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit zugesetzt werden. Geschieht dieses nicht, oder läfst man das Wasser am Rande des Glases herablaufen, so erhält man immer ein mehr oder weniger braun gefärbtes Product. Der Nieder-

schlag wird sofort unter der Luftpumpe getrocknet. Ich führe zunächst die Analyse dieses grünen Körpers an.

I. 0,188 Grm. im Vacuo getrocknete Substanz gaben 0,301 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

II. 0,3355 Grm. Substanz gaben 0,5625 Grm. Kohlensäure und 0,0765 Grm. Wasser.

Zur Bestimmung des Stickstoffs benutzte ich die von Dumas angegebene directe Methode, indem ich gleichzeitig neben Kohlensäuregas die Luftpumpe zur Vertreibung der atmosphärischen Luft gebrauchte.

0,394 Grm. im Vacuo getrocknete Substanz gaben bei 747,76 Millim. Barometerstand und 11° C. der Sperrflüssigkeit 26 C.C. Stickgas.

Diefs giebt in Procenten :

				berechnet	gefunden	
					I.	II.
14	Aeq.	Kohlenstoff	1050	45,90	45,60	45,72
5	„	Wasserstoff	62,5	2,73	2,54	2,53
1	„	Stickstoff	175	7,65	7,76	„
10	„	Sauerstoff	1000	43,72	44,10	„
1	„	Nitrogentianin	2287,5	100,00	100,00.	

Hiernach wären 1 At. Gentianin mit 1 At. Salpetersäure in Verbindung getreten. Indessen gestattet diese Formel noch eine andere Anschauungsweise. Der Wassergehalt ist in beiden Analysen um 0,2 pC. zu niedrig gefunden worden. Es lag daher die Vermuthung nahe, ob nicht ein Theil des Wasserstoffs in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser in diesem Körper enthalten sey und dieses defshalb nicht vollständig durch die Luftpumpe entfernt worden war. Ich habe zur Entscheidung dieser Frage die im Vacuo getrocknete Substanz neuerdings bei 100° C. getrocknet und gefunden, dafs 0,529 Grm. Substanz hierbei 0,021 Grm. an Gewicht verloren. Dieser Verlust entspricht nahezu 1 At. Wasser, nämlich :

berechnet	gefunden
112,5	94,56.

Für diese Vorstellung spricht auch ferner der Umstand, dafs, wenn man Nitrogentianin in Aetzkalilauge kocht, hierauf mit Schwefelsäure neutralisirt, rothgelbe Flocken herausfallen, die sich nicht in Alkohol lösen u. s. w. Die Zusammensetzung des Nitrogentianins würde dann durch die Formel :

$$C_{14} \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} O_5 + aq.$$

ausgedrückt werden müssen.

Die Eigenschaft des Nitrogentianins, in Berührung mit Alkalien sich sogleich kirschroth zu färben, ist die Ursache, dafs es, der Luft ausgesetzt, durch deren Ammoniakgehalt, zumal in Laboratorien, schnell seine grüne Farbe verändert.

Eine ähnliche Umwandlung erleidet es, wenn es längere Zeit in Wasser suspendirt ist. Uebrigens ist es leicht in Wasser löslich, sobald es durch das Zusammenbringen mit Ammoniak roth gefärbt ist; es reicht dann schon eine sehr geringe Menge davon hin, um einer grofsen Portion Wasser eine tiefrothe Farbe mitzutheilen.

Um die Quantität des Ammoniaks zu ermitteln, welche vom Nitrogentianin aufgenommen werden kann, brachte ich eine gewogene Menge der Substanz in eine Kugelröhre und leitete so lange trockenes Ammoniakgas durch die Röhre, als das Gewicht der Substanz zunahm. Ich fand, dafs 0,519 Grm. Substanz um 0,0975 Grm. an Gewicht zugenommen hatten, was 2 Aeq. Ammoniak entspricht, nämlich :

berechnet	gefunden
425,5	429,7.

Salpetersäure von geringerem specifischem Gewichte als 1,40 löst das Gentianin mit gelber Farbe auf; aus der Auflösung wird es durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Eine sehr verdünnte Salpetersäure ist ohne Wirkung auf dasselbe.

Enthielt die Salpetersäure Untersalpetersäure beigemengt, so treten andere Erscheinungen ein.

Trägt man Gentianin in rothe rauchende Salpetersäure ein, so findet eine heftige Reaction Statt, welche, wenn sich die Flüssigkeit dabei sehr erwärmte, von Feuererscheinung begleitet ist. Alsdann wird ein Theil der Substanz verkohlt. Vermeidet man hingegen die Erhitzung und läfst die jedesmalige Reaction erst vorübergehen, bevor man eine neue Menge Gentianins hinzusetzt, so hinterbleibt eine rothe Flüssigkeit, aus der bei Zusatz von Wasser ein hellgelber, pulverförmiger Niederschlag sich abscheidet. Derselbe erscheint unter dem Mikroscop in sehr schönen gelben Prismen, gemengt mit amorphen Theilen. Letztere werden durch längeres Auswaschen mit heifsem Wasser entfernt. Leider konnte ich wegen Mangel an Substanz nur eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vornehmen.

0.2435 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,3815 Grm. Kohlensäure und 0,0517 Grm. Wasser.

In 100 Theilen giebt diefs :

			berechnet	gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	42,86	42,73
4 „	Wasserstoff	50	2,04	2,36
2 „	Stickstoff	350	14,29	„
10 „	Sauerstoff	1000	40,81	„
		2450	100,00.	

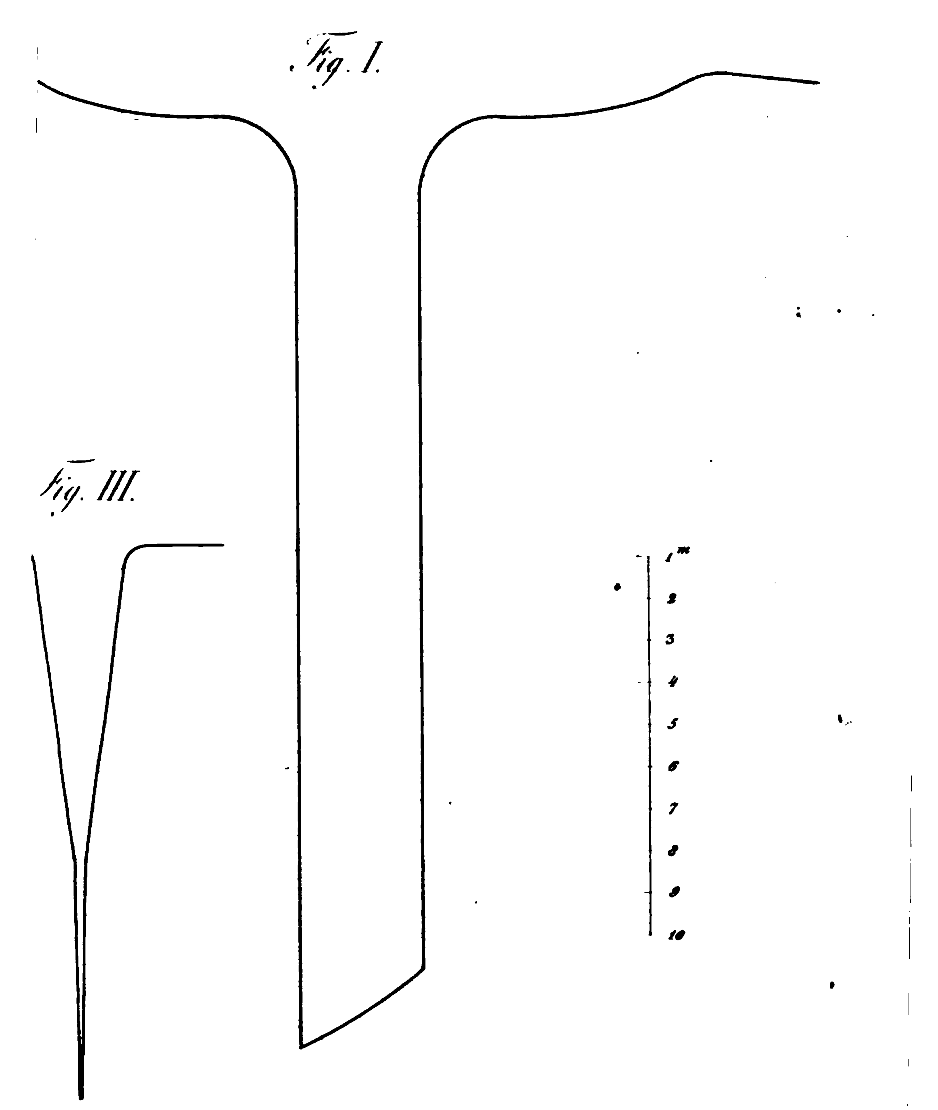
Da das gefundene Atomgewicht 2458 mit dem berechneten genau übereinstimmt, so wäre diefs die natürlichste Formel, die man aus den gefundenen Zahlen ableiten könnte. Zieht man nämlich die gefundene Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome vom Atomgewichte ab, so bleibt die Zahl 1350 übrig, entsprechend 2 Aeq. Stickstoff und 10 Aeq. Sauerstoff.

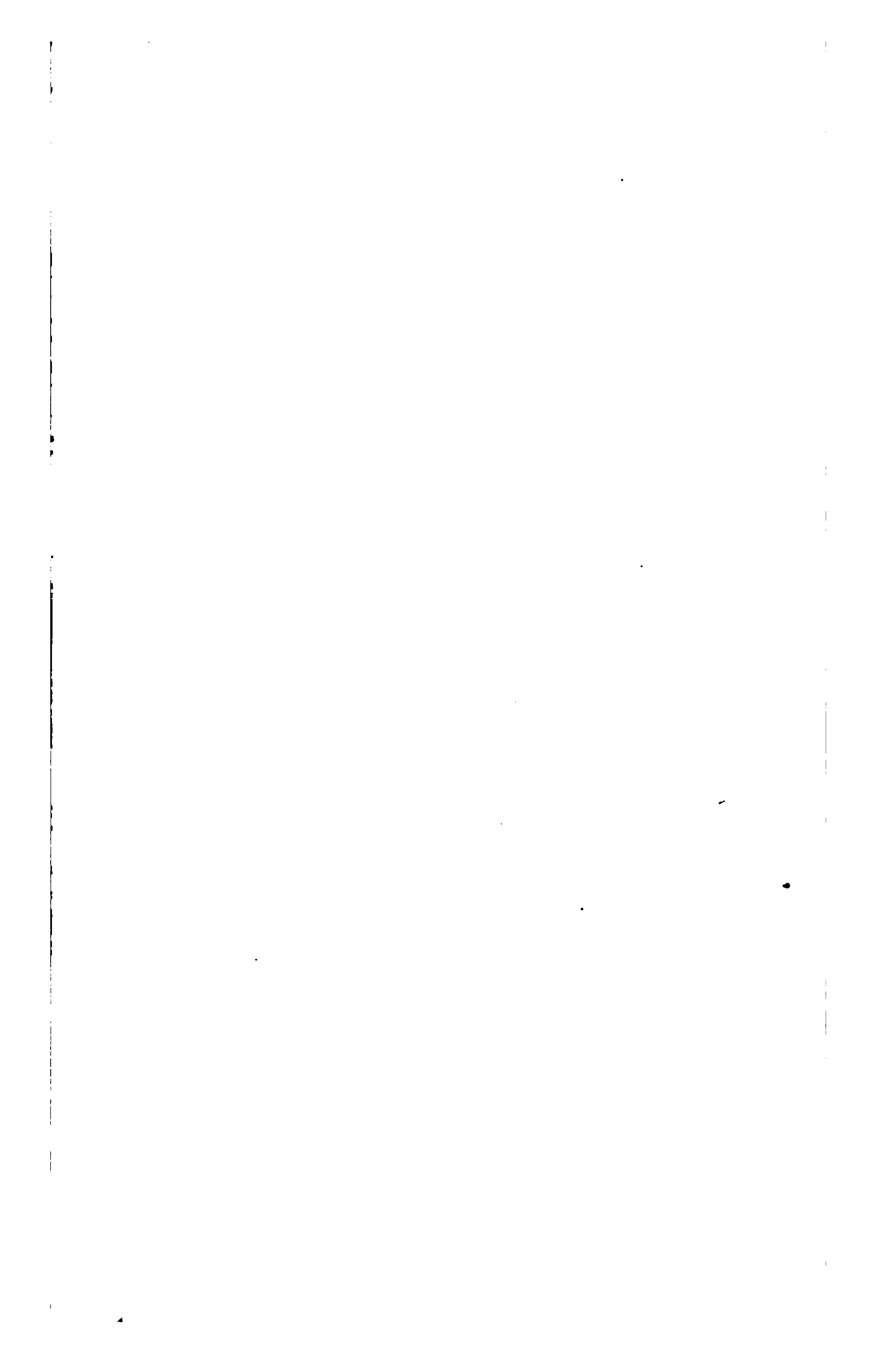
Bei einer zweiten Darstellung, zu der ich mich einer concentrirteren Säure bediente, erhielt ich ein anderes Resultat :

bei den Farbstoffen seine Stelle finden. Viele derselben enthalten gleichfalls den Wasserstoff und Sauerstoff in gleichem Verhältnisse wie im Wasser, die meisten von ihnen verbinden sich mit Metalloxyden, fast alle verändern, mit Alkalien zusammengebracht, ihre Farbe. Dagegen fehlen dem Gentianin andere, den Farbstoffen zugeschriebene Eigenschaften. Die leichte Oxydirbarkeit, das Verhalten gegen Chlor und gegen schweflige Säure theilt es nicht mit ihnen. Jedoch weichen die Farbstoffe in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr von einander ab, und es läfst sich voraussetzen, dafs mit der weiter vorgeschrittenen Kenntnifs derselben auch eine genauere Umgränzung dieses Begriffs eintreten wird. Bis dahin mag das Gentianin am füglichsten hier seine Stelle finden.

Schliefslich erwähne ich, dafs ich die vorstehenden Versuche im Laboratorio des Hrn. Prof. Redtenbacher ausgeführt habe.

Ausgegeben den 10. Juli 1847.


Fig. I.
Fig. III.
1m
2
3
4
5
6
7
8
9
10



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXII. Bandes zweites Heft.

Ueber Preifser's Methode der Reindarstellung der organischen Pigmente, und seine Theorie von deren Constitution;

von Dr. *Bolley*.

Preifser *) giebt an, er habe zuerst durch folgendes Verfahren eine grofse Reihe von Pflanzenfarbstoffen rein und im farblosen, krystallinischen Zustande dargestellt. Der weingeistige oder ätherische Auszug der Farbsubstanz wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gemengt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt, einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt, das Flüssige vom Schwefelblei abfiltrirt, in bedeckten Gläsern sich selbst überlassen, oder unter der Glocke der Luftpumpe zur Trockene verdunstet. Weil bei diesen Versuchen die freie Essigsäure dem vollkommenen Gelingen der Reindarstellung sich hinderlich bewies, änderte er das Verfahren später dahin ab, dafs er anstatt des Bleiessigs sich eines Präparates, das er für Bleioxydhydrat hält, zur Hervorbringung der Nieder-

*) Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques et étude spéciale de l'action de l'oxygène sur ces principes immédiats. Journ. de Pharm. et de Chim. Mars 1844 pag. 191 et Avril pag. 249.

schläge bediente, im Uebrigen aber das Verfahren unverändert liefs.

Arrpe *) machte zuerst darauf aufmerksam, dafs das von Preifser angewandte Präparat, erzeugt durch Fällen von salpetersaurem Bleioxyd mit Ammoniak, nicht Bleioxydhydrat, sondern basisch-salpetersaures Bleioxyd **) sey.

Er zeigte durch Versuche mit dem Farbstoff der Cochenille, dafs, wie es gar nicht anders erwartet werden konnte, die Gegenwart von freier Salpetersäure im Filtrat vom Schwefelblei, den Farbstoff, wenn er auch entfärbt in der Lösung erhalten worden wäre, beim Concentriren der Flüssigkeit zerstören mufs.

Diese Notiz hätte als Warnungszeichen hinreichen sollen, um von der Adoption der ganzen Preifser'schen Theorie abzuschrecken; nichts desto weniger wufste sich diese in mehrere seither erschienene Compendien und Repertorien einzuschleichen.

Dafs aber Preifser's Methode, auch bei Vermeidung des eben erwähnten Fehlers, das von ihm versprochene Resultat nicht liefere, ist seither von mehreren Seiten dargethan worden.

So verdient hier eine Notiz von Elsner ***) angeführt zu werden, die, wie mir scheint, bis jetzt, wenigstens in so ferne als sie ein kritischer Beitrag zu Preifser's Arbeit ist, wenig beachtet worden ist.

Er sagt, über Versuche, die zu technischem Behufe unter seiner Leitung waren angestellt worden, berichtend: „Ehe ich zum eigentlichen Gegenstand dieser Arbeit übergehe, will ich zu der Abhandlung des Hrn. Preifser bemerken, dafs im Gegensatz mit der Beobachtung dieses Chemikers, als ganz

*) Notiz über den Farbstoff der Cochenille. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LV S. 101.

**) L. Gmelin's Handbuch Bd. III S. 146.

***) Ueber die Darstellung grüner, arsenikfreier Kupferfarben, Erdmann's und Marchand's Journal Bd. XXXV S. 377.

allgemein nothwendig bei den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen sich herausgestellt hat, eine farblose Verbindung im aufgelösten Zustande zwischen Farbstoff und Schwefelwasserstoff annehmen zu müssen, welche jedoch ihre respective Farbe wieder erlangt, wenn das Gas völlig entfernt worden ist. Werden nämlich die Verbindungen der verschiedenen Farbstoffe mit Bleioxyd in Wasser suspendirt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, so erscheint die mit Gas in Ueberschufs imprägnirte Flüssigkeit wasserhell; wird dieselbe nun in einem völlig damit erfüllten Kolben, der mit einem Gasentwickelungsrohr versehen ist, erwärmt, so tritt, in dem Mafse als Schwefelwasserstoffgas entweicht, auch die ursprüngliche Farbe der zur Untersuchung angewandten Farbstofflösung wieder auf. Diese Resultate wurden erhalten mit den Auflösungen von Chlorophyll, Alkanna, Röthe, rothem Sandelholz und den verschiedenen gelben Pflanzenfarben.

Wird von Elsner, der übrigens verschweigt, auf welche Weise er die Bleioxydfarbstoffniederschläge erzeugte, die Möglichkeit einer Entfärbung der *Lösungen* zugegeben, so wird doch die Behauptung von der Herstellbarkeit der entfärbten Pigmente im starren Zustande — und Preifser will mehrere sogar der Elementaranalyse unterworfen haben — eben so bestimmt widerlegt.

Ich will sogleich hier bemerken, dafs ich Elsner's Wahrnehmung, so weit sie die Farbstoffe, mit welchen ich mich beschäftigte, betrifft, nur theilweise bestätigen kann.

Die folgenden Farbstoffe unterwirft Preifser, jeden einzeln, einer näheren Betrachtung.

Das *Brasilin* hat er nach dem mehrerwähnten Verfahren in farblosen Nadeln erhalten. Ich schüttelte das Rothholzextract mit (richtig dargestelltem) Bleioxydhydrat, sammelte den Niederschlag auf einem Filter und wusch ihn längere Zeit aus. Die Waschwasser blieben lange röthlich und zeigten Bleireaction.

Heifses Wasser löste noch mehr von dem Niederschlag auf; die Waschwasser waren etwas stärker roth gefärbt und wurden beim Erkalten trüb. Auch lange fortgesetztes Auswaschen mit heifsem Wasser hatte nicht den Erfolg, dafs reines Wasser ablief. Unten werde ich auf diefs Verhalten der Löslichkeit, beziehungsweise Zersetzbarkeit der Bleioxydfarbstoffverbindungen durch Wasser, zurückkommen, und führe hier nur an, wie sich das Präparat nach der Einwirkung eines Schwefelwasserstoffgasstromes verhielt. Das vom Schwefelblei abgelaufene Filtrat war gelblich, durch Kochen und Austreiben des Schwefelwasserstoffs ward es etwas dunkler, beinahe braunroth. Mit Schwefelsäure unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht und dort unter einem nicht höheren Druck als 0,3 Zoll während etwa acht Tagen gelassen, liefs das frische, vorher nicht gekochte, Filtrat eine *tiefrothe*, ganz *unkrystallinische* Kruste am Boden der Schale zurück.

Ueber das Preifser'sche *Carthamin* giebt Schlieper *) den nöthigen Aufschlufs. Das Bleioxydhydrat ist nach letzterm Chemiker gar nicht im Stande, den Farbstoff aus der alkalischen Lösung, die Preifser zur Extraction des rothen Pigments empfiehlt, niederzuschlagen. Der durch Fällen mit *essigsaurem Bleioxyd* hervorgebrachte, mit Schwefelwasserstoff zersetzte Niederschlag liefert ein Filtrat, das zwar farblos, aber auch nichts anderes als Wasser ist. Der Farbstoff bleibt im Schwefelblei und ist aus demselben durch Alkohol mit rother Farbe ausziehbar.

Das Pigment des *Sandelholzes :* Bleioxydhydrat wird in dem ätherischen oder weingeistigen Aufgufs röthlich violet gefärbt; der Niederschlag auf bekannte Weise behandelt, liefert ein beinahe farbloses wässeriges Filtrat, in welchem beinahe kein Farbstoff zu erkennen ist, während derselbe durch Alkohol

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LVIII. S. 369.

aus dem Schwefelblei mit rother Farbe ausgezogen werden kann. Dieses von mir wiederholt erkannte Verhalten steht nicht im Einklang mit Elsner's Angaben.

Ueber den Farbstoff des *Barwoodholzes* konnte ich keine Proben anstellen, weil ich das Material nicht erhalten konnte.

Der Farbstoff der *Cochenille*: Arppes Versuche verbreiten hinlänglich Licht über das Verhalten dieses Farbstoffes zu Preifser's Verfahren. Salpetersäurefreies Bleioxydhydrat fällt ihn nicht in gewöhnlicher Temperatur, eine Erscheinung, die Preifser gar nicht anführt. Der Niederschlag, der beim Erhitzen erst gebildet wird, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert ein beinahe farbloses Filtrat, während der Farbstoff dem Schwefelblei so hartnäckig anhängt, dafs weder Alkalien, noch Alkohol, sondern nur Schwefelwasserstoffammoniak ihn daraus auszuziehen vermag.

Diefs sind die rothen Pigmente, die Preifser einzeln abhandelt; in der Einleitung zu seiner Dissertation verkündet er aber das mehrfach erwähnte Verhalten als ein allgemeines, allen organischen Farbstoffen angehörendes; es erscheint defshalb nicht unnöthig, wenn ich noch zweier rothen Farbstoffe Erwähnung thue.

Vom Pigmente des *Krapps* versichert Schiel*), dafs ihm eine Reduction und Entfärbung nach Preifser's Vorschrift durchaus nicht hat gelingen wollen.

Ueber den Farbstoff der *Alkanna* ist in dieser Beziehung zu sagen, dafs Bleioxydhydrat aus der alkoholischen Lösung nichts niederschlägt; dasselbe wird darin nur ganz schwach röthlich gefärbt und verliert durch Waschen mit Alkohol die angenommene Farbe schnell wieder. Wird der Bleioxydniederschlag durch Fällen der alkoholischen Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Bleiessig bewirkt, der ausgewaschene, in Wasser

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LX S. 76.

suspendirte Niederschlag einem Schwefelwasserstoffgasstrom ausgesetzt und filtrirt, so erhält man ein farbloses, oder nur in dem Maſse gefärbtes Filtrat, als die Flüssigkeit Weingeistspuren, vom Auswaschen dem Niederschlag anhängend, enthält. Weingeist über das Schwefelblei gegossen, entzieht demselben, das ähnlich wie Thierkohle den Farbstoff zurückhielt, diesen letztern, und zwar im normal rothgefärbten Zustande. Dieſs Alkannaroth hat also, was diese Operationen angeht, mit dem Carthamin sehr ähnliches Verhalten.

Wenn man das *Drachenblut* hieher zu ziehen gelten lassen will, so kann ich von diesem ganz das Nämliche versichern, was von der Alkanna gesagt worden.

Unter den gelben Farbstoffen habe ich nur an der *Quercitronrinde* Preifser's Verfahren controllirt. Da ich auch hier auf die nämlichen Widersprüche stieſs, sank mir der Muth zu der Fortsetzung der danklosen Arbeit, dieses Chemikers irreführenden Fährte zu verfolgen.

Ich verfuhr mit diesem Farbholze ganz wie Preifser angiebt und erhielt, durch Zersetzen des gelben Niederschlags auf bekannte Weise und Filtriren, ein gelbes Filtrat, das unter der Luftpumpe eine gelbe Masse lieſs, die sich von dem Farbstoff der Quercitronrinde, wie ich ihn vor mehreren Jahren *) beschrieb, durch nichts unterscheidet, als daſs eine Spur von Krystallisation darin nicht zu entdecken ist.

Es sind in Preifser's Abhandlung noch folgende gelbe Farbstoffe einzeln betrachtet: derjenige der reseda luteola, der des Gelbholzes, des Orlean, der Avignonkörner, des Sumach, und endlich das Chlorophyll.

Im *Wau*, *Gelbholz*, den *persischen Beeren* und *Orlean*, fand Chevreul wenigstens je zwei verschiedene Pigmente, ein dunkleres und ein helleres, über deren schwer festzustellenden

*) Diese Annal. Bd. XXXVII S. 101.

Character er sich, mit vieler Vorsicht, um nicht zu viel zu sagen, ausspricht *).

Wenn derselbe auch z. B. von einem weifsen Morin und einem gelben Morin spricht, so sagt er doch, dafs er Ersteres nie ganz farblos habe erhalten können, und nirgends ist davon die Rede, dafs es aus dem Zweiten durch Reduction herstellbar, ja selbst nicht, dafs es durch Oxydation in letzteres übergehe; er betrachtet die verschiedenen gefärbten Stoffe als verschiedene Dinge und läfst die Frage, ob ein innerer Zusammenhang unter ihnen Statt finde, unentschieden. Preifser stellt aus all diesen Farbsubstanzen ungefärbte krystallinische Stoffe dar und beschreibt sie. Wird Elsner's Versuchen Glaubwürdigkeit eingeräumt, so steht es mit diesen färbenden Principien im starren farblosen Zustand, wie mit allen Obigen.

Die zwölf Corolarien, die Preifser aus seiner Untersuchung, „logisch und philosophisch", wie er sich ausdrückt, ziehen zu können glaubt, und welche er am Ende seiner Abhandlung zusammenstellt, lösen sich wesentlich, soweit wenigstens als darin Neues enthalten ist, in zwei Sätze auf, die er auch in der Einleitung als Ueberschriften einzelner Kapitel gebraucht.

Der erste dieser Sätze ist: *Die Lake sind Salze.*

Zuerst behauptet Preifser: *alle* Farbstoffe, ob im gefärbten oder ungefärbten Zustande, haben *saure* Reaction. Diefs wird mit aller Bestimmtheit widersprochen in Betreff des Carthamins durch Schlieper, und in Betreff des Alkannaroths durch die Untersuchung von Wydler und mir. Von anderen Farbstoffen, wie von Indigblau und Indigweifs, kann das wegen ihrer Unlöslichkeit oder der Natur ihrer Lösungsmittel gar nicht constatirt werden. Preifser's Ausspruch ist, in dieser allgemeinen Fassung mindestens, unrichtig.

*) Leçons de Chimie appliquée a la teinture. Tome II. Chap. XI, XIV, XVII et XIX, trentième leçon.

Zu dem Schlusse, dafs die Lake (es werden damit die Bleioxydniederschläge verstanden) eigentliche Salze seyen, gelangt Preifser durch folgende Ueberlegung.

Er sagt: Wenn man Quercitronrinde mit Wasser kocht und die dunkelbraune Lösung, nachdem der Gehalt an Gerbsäure durch etwas Leimlösung entfernt worden, mit wenig Bleioxydhydrat schüttelt, so erhält man einen bräunlichen Niederschlag, während die darüberstehende Flüssigkeit schön goldgelb erscheint.

Behandelt man diese mit neuen Mengen Bleioxydhydrat, so erhält man einen schön gelben zweiten Niederschlag, der sich über dem ersten „vermöge seiner geringeren Dichtigkeit" absetzt. Diese geringere Dichtigkeit scheint Hrn. Preifser „evident", und sie, commentirt durch einige von ihm angestellte Elementaranalysen, belehrte ihn, dafs je stärker ein Pigment gefärbt, das ist, je höher es oxydirt ist, um so gröfser seine Sättigungscapacität, um so gröfser also der Bleioxydgehalt seiner Bleisalze ist.

Ich will über diese wunderbare Argumentation, dafs die Lake Salze seyen, nicht mehr sagen, als dafs vielleicht kein unglücklicheres Beispiel hätte gewählt werden können, als die Quercitronrinde.

In diesem Farbmaterial ist bekanntlich neben dem gelben Pigment noch Gerbsäure enthalten. Diese soll hinweggebracht werden durch ein wenig Leimlösung; die Gränze der nothwendigen Menge von Leim wäre bestimmbar, wenn der gelbe Farbstoff in dieser Beziehung sich anders verhielte als die Gerbsäure. Allein ein Quercitronaufgufs wird *bis zur vollkommenen Entfärbung* von einer Hausenblasenlösung gefällt. Die erste Bleioxydhydratportion, welche trüber wird, fällt eben in der Regel noch Gerbsäure, während die zuletzt zugesetzte Menge keine Gerbsäure mehr in der Lösung trifft. Aus dem Grunde dieses Verhaltens bietet auch Preifser's Methode der Quercitrindar-

stellung (auch wenn es sich nur um den gelben Farbstoff handelte) wenig Sicherheit für ein reines Product, und der von mir früher vorgeschlagene Weg wiederholter Aufnahme in Alkohol und Fällung mit Wasser, ist bestimmt der bessere.

Was soll man aber vollends zur Methode der Darstellung der Salze sagen, aus welchen Preifser die Aequivalentgewichte der Farbstoffe bestimmte! Man soll die Lösung des Farbstoffs mit Bleioxydhydrat schütteln, jedoch einen Ueberschufs des Letzteren vermeiden, gut auswaschen und trocknen!

Hätte Hr. Preifser doch hier wenigstens eines der auflöslichen Bleisalze in ihrem seit lange erworbenen Rechte gelassen!

Ich habe Bleioxydhydrat mit Lösungen von Farbstoffen in einer Porcellanschale sorgfältig zusammengerieben und konnte in der Regel, nach dem Trocknen derselben, kleine weifse, oder ungleich gefärbte Stellen bemerken. Getrocknetes Bleioxydhydrat hat diesen, feuchtes aber einen anderen Uebelstand, dafs es nämlich, in alkoholische oder ätherische Lösungen von Farbstoffen, die in Wasser nicht löslich sind, geschüttet, vermöge seines Wassergehaltes die Farbstoffe fällt, ohne dafs sie sich mit dem Bleioxyd verbinden können. An eine constante Zusammensetzung von, auf solche Art hervorgebrachten, Niederschlägen ist gar nicht zu denken. Zum Ueberflufs aber habe ich mehrere Bleigehaltsbestimmungen vorgenommen und äufserst abweichende Ergebnisse erhalten.

Was das von Preifser so zuversichtlich ausgesprochene Zunehmen der Sättigungscapacität bei Zunahme des Sauerstoffgehalts angeht, so brauche nicht ich darauf hinzuweisen, wie mit einem solchen Verhalten alle Erfahrungssätze über das Sättigungsvermögen der Säuren einen Stofs erhielten, indem z. B. nach solchen Vorgängen das Radical S mehr KO zur Sättigung nöthig hätte, wenn es mit 3 O, als wenn es mit 2 O verbunden, ein normales Salz bilden will.

Als Belege dieser angeblich erhöhten Sättigungscapacität, bedingt durch höheren Sauerstoffgehalt des Farbstoffes, finden sich übrigens in der ganzen, ziemlich grofsen Abhandlung Preifser's nur zwei Stellen. Dieser Chemiker ist überhaupt mit Folgerungen, die sich nur aus vielen und wohlübereinstimmenden Elementaranalysen ziehen lassen, sehr freigebig, während er mit den Analysen auffallend sparsam ist.

Er machte eine einzige Analyse von seinem *Brasilinblei*oxyd und eine einzige von *Brasileinbleioxyd*. Von den isolirten Farbstoffen wurde nichts analysirt.

Er stellte ferner an: eine einzige Analyse mit dem *Carthamin*, eine einzige mit dem *Carthamein*, und eine einzige mit dem von ihm sogenannten veränderten *Carthamin*, das ist mit dem gelben Safflorpigmente. Hier wurden keine Analysen der Bleipräparate gemacht. Endlich existiren von ihm: eine einzige Analyse über das *Quercitrinbleioxyd* und eine einzige über das *Quercitreinbleioxyd*. Die beiden Substanzen für sich wurden nicht analysirt.

Folgende zwei Thatsachen sind also die Stützen der Lehre von der mit dem Sauerstoffgehalt steigenden Sättigungscapacität:

Brasilinbleioxyd hat nach ihm die Zusammensetzung

	$C_{36}\ H_{14}\ O_{12} + PbO$
Brasileinbleioxyd	$C_{36}\ H_{14}\ O_{14} + 2\ PbO$
Quercitrinbleioxyd	$2\ (C_{32}\ H_{15}\ O_{16}) + PbO$
Quercitreinbleioxyd	$C_{32}\ H_{15}\ O_{18} + PbO.$

Wie seine Bleioxydverbindungen beschaffen gewesen seyn mögen, oder vielmehr wie sie nach seiner Darstellungsmethode nothwendig beschaffen waren, will ich nicht nochmals berühren, aber Eines mufs ich hier anführen, dafs ich die Bleiverbindungen des Quercitrins nochmals untersuchte und ein Maximum des Bleioxydgehaltes fand, das der Formel: $C_{16}\ H_{8}\ O_{9} + PbO$ entspricht.

Diese Verbindung erhielt ich durch Fällen einer Quer-

citrinlösung mit Bleizucker und sehr langes Auswaschen. Ich habe früher schon bemerkt, dafs die Bleioxydniederschläge einiger Farbstoffe, namentlich des Quercitrins, sich beim Auswaschen immer etwas lösen, d. h. zersetzen lassen, indem der Bleioxydgehalt beim fortgesetzten Waschen steigt.

Dafs es eine Bleioxydverbindung von ungefähr dem halben Bleioxydgehalt wie die meine, überhaupt gebe, mufs ich durchaus bezweifeln. Die vom geringsten Bleioxydgehalt mufs sich doch wohl erzeugen, wenn man ein neutrales Bleisalz zur Fällung anwendet, und so geringen Bleioxydgehalt wie Preifser, nämlich 23,94 pC., erhielt ich nie, auch wenn nur kürzere Zeit und mit kaltem Wasser war ausgewaschen worden *).

Ich unterdrücke gerne eine Meinung, welche auf das Zustandebringen der Preifser'schen Formel einen andern Schatten, als den grofser Oberflächlichkeit würfe. Wie diese Formel zu der meinigen pafst, sieht man beim Nebeneinanderstellen am besten.

Preifser hat	und meine Formel ist
$C_{32}\ H_{15}\ O_{18} + PbO$	$C_{16}\ H_{8}\ O_{9} + PbO.$

Die Preifser'sche Dissertation setzt als zweites Hauptergebnifs gemachter Untersuchungen :

Die verschiedenen Farbnuancen, die man in einer organischen Färbesubstanz trifft, sind nur Modificationen eines und desselben Princips.

Verschiedene Modificationen, das sind, wie Preifser sich an mehreren Orten ganz bestimmt ausdrückt, verschiedene Oxydationsstufen einer farblosen Materie.

In dem Plausibilitätsapparat, welchen er für diesen Satz nöthig hat, figurirt vornehmlich eine Stelle aus Persoz's Buch *)

*) Vergleiche man hierüber diese Annalen Bd. XXXVII S. 101 und folgende, wo sich meine Versuche finden, die ich alle zum Zweck einer vergleichenden Untersuchung gegenüber Preifser's Arbeit wiederholte.

Einleitung in das Studium der Chemie. Dieses Citat hat in der Preifser'schen Verwendung so wenig Sinn, dafs ich unterlasse es zu beleuchten, es gehören die darin berührten Thatsachen dahin, wo Persoz sie anführt, sprechend über die Rolle des Wassers in der Pflanzenernährung.

Von eigentlichen triftigen Gründen für diesen Lehrsatz finden sich in Preifser's Arbeit, selbst aufser den oben angeführten Analysen von ihm, nur noch die

des Carthamins C_{26} H_9 O_6 und
des Carthameins C_{26} H_9 O_7.

Die Formel für sein Carthamein (das frühere Carthamin) kann nach meinem Dafürhalten, seit Schlieper seine, zu weit gröfseren Ansprüchen auf Vertrauen berechtigte, Untersuchung bekannt gemacht, nicht mehr bestehen, und mit ihr fällt auch wohl die für das entfärbte Princip dem Nichts anheim.

Wenn aus Preifser's eignen Arbeiten der obige Ausspruch eines neuen Lehrsatzes sich nicht rechtfertigen läfst, so hat man sich nur unter den am sichersten ermittelten Thatsachen aus der Lehre von den organischen Farbstoffen umzusehen, um sich sogleich zu überzeugen, dafs diefs Theorem durchaus unwahr ist. Indigweifs und Indigblau, Hämatoxylin und Hämatein, gewähren hinlängliche Belehrung über den letzteren Punkt.

*) Introduction à l'étude de la chimie moléculaire. Chapitre XV. §. 297.

Ueber den Farbstoff der Anchusa tinctoria;
von Dr. *Bolley* und Dr. *R. Wydler* in Aarau.

Es ist bekannt, dafs das Pigment der sogenannten falschen Alkannawurzel eine der wenigst beständigen Pflanzenfarben ist. Pelletier und John, welche sich mit diesem Farbstoff beschäftigt haben, geben übereinstimmend an, dafs die Lösungen desselben durch Kochen verändert werden, und jedem Techniker, der mit demselben etwas zu thun hat, ist bekannt, dafs selbst schon die Einwirkung des Lichtes hinreicht, um nach einiger Zeit eine Alkannalösung unbrauchbar zu machen.

Wir setzten uns die Aufgabe, etwas festzustellen über die Stoffveränderungen, welche mit der genannten Verwandlung im äufseren Ansehen parallel gehen müssen. Ueber diese Verhältnisse giebt die Literatur, unseres Wissens, nirgends auch nur Andeutungen.

Da wir uns durch einige vorläufige Versuche überzeugt hatten, dafs Wasser durch Berührung mit der Wurzel eine bräunliche Farbe annimmt, wurde dieselbe, vor dem Ausziehen des rothen Farbstoffs, mit kaltem Wasser behandelt.

Es wurden einige Pfunde der geschnittenen Wurzel in einer Art von Verdrängungsapparat mit Wasser übergossen und dasselbe so oft erneuert, als das Abfliefsende noch gelblich gefärbt war. Der Apparat bestand aus einer grofsen Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork; ein heberförmig gebogenes Rohr, das bis an den Flaschenboden reichte, diente, um Wasser zuzuführen, ein anderer, unmittelbar unter dem Kork mündender Heber, führte das gefärbte Wasser ab.

Die Flüssigkeit, welche anfangs ziemlich dunkelbraun, zuletzt längere Zeit schwach gelb abgelaufen war, zeigte kratzend

nach der Fortdauer des Auswaschens in seiner Zusammensetzung.

Eine Reduction, beziehungsweise Entfärbung des Bleiniederschlags durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff in der Weise von Preifser, wurde versucht, gab aber ein negatives Resultat.

Weil diesem Körper weder saure Reaction, noch die Eigenschaft, sich mit Metalloxyden zu Salzen zu verbinden, deutlich ausgesprochen, zukommt, ist der von Pelletier dafür vorgeschlagene Name *Anchusasäure* als nicht gerechtfertigt zu verwerfen, und Anchusin oder Alkannaroth möchte der passendere seyn.

Die Elementaranalysen dieses Körpers, sowie seiner unten aufzuführenden Zersetzungsproducte, wurden sämmtlich mit chromsaurem Bleioxyd bewerkstelligt.

I. 0,196 Grm. desselben lieferte 0,516 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

II. 0,369 Grm. desselben lieferte 0,233 Grm. Wasser.

III. 0,317 Grm. desselben lieferte 0,825 Grm. Kohlensäure und 0,200 Grm. Wasser.

Aus dem Mittel von 261,6 pC. Kohlensäure und 63,12 pC. Wasser

berechnet sich		die Formel	erheischt	
C	71,33	$C_{35}\ H_{20}\ O_8$	C	71,43
H	7,00		H	6,80
O	21,67		O	21,76
	100,00			99,99.

Der Bleioxydgehalt in den Bleiniederschlägen schwankte zwischen 50 und 77 pC., so dafs von einem Versuche der Aequivalentbestimmung mittelst dieser Verbindung mufste abgestanden werden.

Pelletier*) fand in der einzigen von ihm angeführten Analyse:

C 71,178
H 6,826
O 21,996

und berechnet daraus die Formel: C_{17} H_{10} O_4. Der von uns gefundene höhere, in einer Analyse bis zu 71,72 pC. steigende Kohlenstoffgehalt gebot die Aenderung der Formel.

Um von den Zersetzungsproducten, die sich beim Kochen der rothen Farbstofflösungen bilden, etwas zu erhalten, wurde ein Theil des rothen Auszugs in einem Glasballon, der zum Abzug des Weingeistes mit einem gebogenen Glasrohr versehen war, erwärmt. Bald nachdem das Kochen begonnen hatte, zeigte sich der obenerwähnte Farbenwechsel. Es wurde fortgefahren, auf dem Wasserbade einzudampfen, bis ein trockener Rückstand blieb. Dieser, schwarzgrün von Farbe, wurde mit Wasser übergossen, welches sich intensiv braun färbte, das Aufgelöste abfiltrirt und mit frischen Mengen kalten Wassers nachgewaschen, bis es farblos ablief.

Der dunkle, in Wasser nicht gelöste Theil wurde mit Aether übergossen, dieser löste viel davon mit schön grüner Farbe auf. Die braune wässerige, wie die grüne ätherische Lösung, wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft; von letzterer wurde in mehreren Wiederholungen desselben Verfahrens immer mehr erhalten, als von der braunen.

Die grüne Substanz, die wir *Alkannagrün* nennen wollen, liefs sich in Weingeist, jedoch nicht in starkem Mafse lösen; die Lösung erschien bei durchfallendem Lichte mehr violett, als grün; verdünnte Kalilösung nahm wenig davon mit grünlicher Farbe auf. Salzsäure fällte aus letzterer Lösung den organischen Körper in bräunlich-grünen Flocken.

*) Annal. der Pharmacie Bd. VI S. 27.

Die Analysen desselben gaben folgende Resultate:

I. 0,209 Grm. gaben 0,536 Grm. Kohlensäure und 0,145 Grm. Wasser.

II. 0,351 Grm. gaben 0,906 Grm. Kohlensäure und 0,238 Grm. Wasser.

gefunden				die Formel	erheischt	
I.		II.				
C	69,81	C	70,35	C_{34} H_{22} O_8	C	70,34
H	7,69	H	7,52		H	7,64
O	22,50	O	22,13		O	22,06
	100,00		100,00			100,04.

Diese Formel, verglichen mit der vorigen, giebt zu erkennen, dafs die grüne Substanz aus der rothen entstanden sey, durch Zerlegen von 2 At. Wasser, deren Wasserstoff sich mit dem rothen Stoff vereinigte und den grünen bildete, während die 2 Sauerstoff mit 1 Kohlenstoffatom zu Kohlensäure vereinigt austreten:

$$C_{35}\ H_{20}\ O_8 + 2\ HO = C_{34}\ H_{22}\ O_8 + CO_2.$$

Wir haben also hier die Entmischung eines Körpers ganz ähnlich dem Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure, oder, um das Beispiel unter den Farbstoffen zu wählen, der in der Roccella tinctoria enthaltenen Erythrinsäure, die durch Aufnahme von Wasser und Austreten von Kohlensäure zu Orcin wird.

Wir haben uns, durch die Andeutungen der Elementaranalysen geleitet, bemüht aufzusuchen, ob bei der Selbstentmischung des rothen Farbstoffs Kohlensäure ausgeschieden werde, und gelangten zur Ueberzeugung, dafs dem wirklich so sey.

Vorgänge der Art sind bekanntlich gar nichts seltenes; den Anstofs dazu aber giebt, was eben so bekannt ist, am häufigsten ein stickstoffhaltiger Körper, oder die Gegenwart eines Alkalis, am gewöhnlichsten des Ammoniaks. Diese Erwägung, zu welcher noch obengenannte Wahrnehmung kommt, dafs Salzsäure

der Zersetzung Einhalt thut, drängte uns zu genauem Nachsuchen eines solchen Agens, das die anscheinend isolirte Thatsache in die Reihe bekannter Erscheinungen brächte.

Weil weder von Pelletier, noch von uns Stickstoff in der rothen Substanz gefunden worden war, hatten wir auch die bei seiner Zersetzung aufgefundenen Producte nicht näher darauf untersucht. Wir fanden nun aber bald, dafs der braune Körper nicht stickstofffrei sey.

Folgende Versuche wurden angestellt, um über das Vorhandenseyn und die Rolle des Stickstoffs Aufschlufs zu erhalten:

Mehrere Maafse der *salzsäurehaltigen* Auswaschwasser, aus welchen die in Aether gelöste rothe Substanz war abgeschieden worden, wurden im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der rothbraune Rückstand liefs, mit Kali erhitzt, deutlichen Ammoniakgeruch erkennen. In eine Retorte gebracht und *für sich* stark erhitzt, gab er ein weifsliches, faseriges Sublimat, das nach dem Absprengen des Retortenhalses leicht für *Salmiak* erkannt wurde. Es war also der Stickstoff nicht in Form einer organischen Verbindung, sondern (theilweise wenigstens) als *Ammoniak* vorhanden. Das braune Product, das neben dem grünen, aus dem nicht mit Salzsäure versetzten Auszuge sich bildete, zeigte dasselbe Verhalten, und endlich fanden wir in dem braunen Extracte, das sich bei der Vorbehandlung der Wurzeln mit Wasser ergab, ebenfalls deutlich durch Versetzen mit Salzsäure, Eintrocknen und Sublimiren, *Ammoniak*.

Dafs die Gegenwart des Ammoniaks aber diese Zersetzung wirklich bedinge, konnten wir durch directen Beweis darthun. Der unzersetzte rothe Farbstoff in Weingeist wieder aufgelöst, konnte unter häufigem Wiederersetzen des Weingeistes über vier Stunden lang gekocht werden, ohne seine Farbe zu verändern; ein kleiner Zusatz aber von dem braunen, wässerigen, ammoniakhaltigen Extracte, oder freiem Ammoniak, bewirkte sehr bald das Umschlagen der Farbe.

Die braune Substanz hat folgende Eigenschaften: sie löst sich leicht in Wasser, besser in heifsem, als in kaltem, ist nicht löslich in Aether oder starkem Alkohol. Alkalien fällen die Lösung etwas dunkler, dieselbe fällt mehrere Metallsalze. Bei langsamem Abdampfen (unter Luftzutritt) nimmt dieselbe sehr saure Reaction an.

Wir fanden dieselbe folgendermafsen zusammengesetzt:

0,486 Grm. gaben 0,721 Grm. Kohlensäure und 0,189 Grm. Wasser.

0,507 Grm. gaben 0,741 Grm. Kohlensäure und 0,198 Grm. Wasser.

0,349 Grm. gaben, nach der Methode von Will und Varrentrapp, 0,076 Grm. Platin, entsprechend 0,0109 Grm. Stickstoff.

Diefs beträgt in 100 Theilen:

	im Mittel	die Formel		fordert
C	40,05	$C_{29}\ H_{14}\ O_{18} + N\ H_4\ O$	C	39,61
H	4,32		H	4,55
O	52,51		O	52,84
N	3,12		N	3,19.

Alles, was wir über diesen ammoniakhaltigen Körper ferner noch zu sagen haben ist: dafs wir ihn, wie die Hauptmasse der aus der ersten Behandlung der Wurzel mit Wasser hervorgegangenen braunen Substanz, der er gewifs sehr ähnlich ist, in jenes weite Fach verweisen, in welchem sich der Knäuel der Ulmin- und Huminsubstanzen und Extractivstoffe befindet, aus welchem den Faden herauszuziehen noch lange vergebene Mühe sein wird. Eine weitere Aehnlichkeit aufser dem Ansehen und chemischen Verhalten, hat dieser Körper mit den natürlichen Ulminsubstanzen darin, dafs er, wie es jenen nach Mulder eigenthümlich ist, Ammoniak enthält.

Mag es auch als Anomalie auffallen, der braune Körper, obschon nicht ein Proteïnstoff (Kleber), oder freies Alkali, ist

— das geht aus unsern Versuchen unleugbar hervor — der Veranlasser der Selbstentmischung des rothen Farbstoffs; dagegen müssen wir unentschieden lassen, ob er nicht selbst auch ein Zersetzungsproduct des rothen Farbstoffs sey.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs es ein Körper ist, der sich auf dem Wege der Verwesung aus dem rothen Farbstoff der Wurzel erzeugte. Er ist ein höher oxydirter Stoff als das Anchusin und steht wohl in dem nämlichen Verhältnifs zu diesem, wie das gelbe Pigment des Saflors zum Carthamin. Im gelben Pigmente dieser Pflanze wiefs Schlieper auch Stickstoff nach, er giebt sein extractivstoffähnliches Verhalten an, die Analysen zeigen, dafs es mehr Sauerstoff als das rothe Pigment enthält etc. — Wir müssen bekennen, dafs wir den braunen neben dem Anchusagrün erhaltenen Körper für ganz dieselbe Substanz halten, welche die Hauptmasse des ersten wässerigen Extractes ausmacht; der Ammoniakgehalt, Farbe und Reactionen, geben Andeutung hierüber. Man könnte sagen, dafs in diesem Fall die Zersetzung der rothen geistigen Farbstofflösung durch sorgfältiges Ausziehen der Wurzeln mit Wasser zu vermeiden wäre. — Wir haben das Wasser sehr lange fortwährend erneuert, bis es längere Zeit sehr schwach, aber gleichbleibend gelblich gefärbt ablief; dieses kaum bemerkliche Gelb konnte von der nicht vollkommenen Unlöslichkeit des rothen Farbstoffs in Wasser herrühren.

Eine Elementaranalyse des Rückstandes vom ersten wässerigen Auszug haben wir unterlassen, da kaum Aussicht auf übereinstimmende Resultate, bei der Möglichkeit der mannigfachsten Beimischungen an in Wasser löslichen organischen wie Aschenbestandtheilen, vorhanden war.

Ueber den Farbstoff des Sandelholzes;

von Dr. *P. Bolley.*

Die ersten in der chemischen Literatur niedergelegten Nachrichten über die färbende Substanz des Holzes von Pterocarpus santalinus, rühren von Pelletier her. Dieser Chemiker lehrte den Farbstoff aus dem Holze darstellen, untersuchte sein Verhalten gegen Reagentien und lieferte eine Elementaranalyse desselben. Nach ihm hat sich meines Wissens nur Preifser in seiner Arbeit über mehrere Farbstoffe mit dieser Substanz beschäftigt.

Ich war schon vor langer Zeit an die Untersuchung dieses Farbstoffes gegangen, von der Hoffnung geleitet, er stehe in einer verwandtschaftlichen Beziehung zum Drachenblut. Es führten mich zu dieser Idee die Angaben mehrerer Handbücher, dafs das Drachenblut aufser anderen Bäumen auch aus Pterocarpus santalinus gewonnen werde; die Thatsache ferner, dafs der Farbstoff des Sandelholzes zu denjenigen gehört, die sich in ihren Eigenschaften den Harzen nähern; die angebliche Löslichkeit der beiden Stoffe in Essigsäure, und endlich die sich einander ziemlich ähnlich sehenden analytischen Resultate von Pelletier über das Santalin und von Johnston über das Drachenblut.

	Santalin Pelletier *)	Drachenblut Johnston **)
Kohlenstoff	75,08	74,247
Wasserstoff	6,37	6,450.

Sehr bald aber nahm ich wahr, dafs meine Erwartungen nicht gerechtfertigt wurden, indem nach meinen Analysen die

*) Annal. der Pharm. Bd. VI S. 30.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV S. 329.

Elementarzusammensetzung der beiden rothen Farbstoffe noch weit mehr von einander abweicht, als nach obigen Zahlen der Fall seyn soll.

Wenn ich für die Zusammensetzung des Farbstoffes von den Angaben Pelletier's abweichende Resultate erhielt, wie ich unten zeigen werde, so bin ich eben so wenig im Stande gewesen, für die Darstellung und das chemische Verhalten des Sandelpigments das zu bestätigen, was Preifser von der Reducirbarkeit dieses Farbstoffs und dessen Herstellung im farblosen Zustande angiebt. Ich erhielt durch Behandeln der in Wasser vertheilten Farbstoffbleioxydverbindung mit Schwefelwasserstoff und Abfiltriren der wässerigen Flüssigkeit, in letzterer nur dann einige Spuren von Farbstoff, wenn der Bleioxydfarbstoffniederschlag noch etwas anhängenden Weingeist enthalten hatte, der nun eine geringe Menge des Farbstoffs löste und durch das Filtrum führte. Ohne diesen Umstand erhielt ich in wiederholten Versuchen fast nur Wasser im Filtrat. Immer dagegen bekam ich eine intensiv *rothe* Lösung, wenn ich das Schwefelblei auf dem Filter mit Weingeist übergofs.

Ich nahm zur Untersuchung:

1) die inneren Stücke eines Sandelstammes, welche ziemlich hell waren, und

2) eine dunkle Sorte, von der Farbe, wie altes Sandelholz gewöhnlich im Handel vorkommt.

Die erste Sorte wurde auf zweifache Art zur Reindarstellung des Farbstoffes benutzt: 1) wurde sie mit Weingeist ausgezogen, vom Auszug die gröfsere Menge Weingeist abgedampft, mit Wasser gefällt; 2) mit verdünnter Kalilauge extrahirt und mit Salzsäure niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen, in Weingeist wieder aufgenommen und mit Wasser gefällt. Vor der Elementaranalyse mufsten die Niederschläge lange Zeit in der Kochhitze des Wassers zubringen, da sie, wie der Geruch andeutete, hartnäckig Weingeist zurückhielten.

Die Ergebnisse der Analysen waren folgende :

I. Das weingeistige Extract der helleren Sorte.

0,359 Grm. Substanz gaben 0,885 Grm. Kohlensäure und 0,183 Grm. Wasser.

0,319 Grm. Substanz gaben 0,786 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

(C = 6, H = 1)

	I.	II.
Kohlenstoff	67,22	67,16
Wasserstoff	5,67	6,02.

II. Das weingeistige, mit Wasser ausgefällte Extract der dunkleren Sorte lieferte in :

0,286 Grm. Substanz 0,694 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

0,288 Grm. Substanz 0,700 Grm. Kohlensäure und 0,141 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

	I.	II.
Kohlenstoff	65,28	66,18
Wasserstoff	5,55	5,43.

III. Der alkalische, mit Salzsäure gefällte, in Weingeist wieder aufgenommene und daraus durch Wasser niedergeschlagene Auszug der helleren Sorte gab in :

0,350 Grm. Substanz 0,825 Grm. Kohlensäure und 0,166 Grm. Wasser.

0,191 Grm. Substanz 0,453 Grm. Kohlensäure und 0,084 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,26	64,65
Wasserstoff	5,27	4,88.

Die Mittel der Resultate aus den drei verschiedenen Arten analysirten Stoffes sind für :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	67,19	65,73	64,45
Wasserstoff	5,84	5,49	5,07
Sauerstoff	26,97	28,78	30,48

woraus unzweideutig zu erkennen ist, dafs eine Abnahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf Kosten des eingetretenen Sauerstoffs Statt findet. Die dunkle Sorte ist also ein höher oxydirter Körper, und die Behandlung der helleren Sorte mit Alkali hatte eine Aufnahme von Sauerstoff zur Folge.

Die Bemühung, das Aequivalent des Körpers durch Erzeugung der Bleioxydverbindung festzustellen, war fruchtlos, da ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung auch aus ganz dem gleichen Farbstoffpräparat nicht zu erhalten war. Die Analyse wurde aber doch vorgenommen, um den mit dem Oxyd verbundenen Farbstoff kennen zu lernen.

Es wurde die Verbindung bereitet durch Fällen der weingeistigen Lösung mit Bleizucker, und zwar der weingeistigen Lösung aus dem helleren Holze.

VI. a) Es gab in 0,550 Grm. der Substanz

0,093 Bleioxyd

und 0,078 Grm. Blei = 0,084 »

0,177 » = 32,18 pC.

b) In 0,494 Grm. desselben Präparats waren enthalten:

0,084 Bleioxyd und

0,066 Blei = 0,071 »

0,155 » = 31,38 pC.

Im Mittel beträgt das Bleioxyd also 31,78 pC.

0,425 Grm. dieses Präparats gaben 0,668 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser; daraus berechnet sich (bei 31,78 pC. Bleioxyd) für den Farbstoff:

Kohlenstoff	62,80
Wasserstoff	4,74
Sauerstoff	32,46.

Man ersieht hieraus, dafs der Bleioxydniederschlag eine etwas sauerstoffreichere Substanz enthält, als den vorhergehenden unverbundenen Farbstoffpräparaten entspricht.

Werden alle analytischen Resultate verglichen, so findet man, dafs angenommen werden darf, es seyen aus dem Präparat I die folgenden alle, sowohl II und III, als IV unter der Annahme herleitbar, dafs Wasserstoff ausgetreten und entsprechende Anzahlen von Sauerstoffatomen eingetreten seyen.

Diese Annahme versinnlicht sich in folgendem Schema :

		gefunden	die Formel		erheischt
I.	C	67,19	C_{54} H_{28} O_{16}	C	67,5
	H	5,84		H	5,8
	O	26,97		O	26,6.
II.	C	65,73	C_{54} H_{26} O_{18}	C	65,6
	H	5,49		H	5,2
	O	28,78		O	29,1.
III.	C	64,45	C_{54} H_{25} O_{19}	C	64,67
	H	5,07		H	4,99
	O	30,48		O	30,33.
IV.	C	62,80	C_{54} H_{23} O_{21}	C	62,93
	H	4,74		H	4,47
	O	32,46		O	32,62.

Die Eigenschaften, sowohl äufsere, als die sogenannten physikalischen und das chemische Verhalten der unter I, II und III genannten Präparate waren kaum verschieden, nur schien es mir, dafs das Präparat I leichter schmolz als II, und diefs leichter als III. Weil kein völliger Flüssigkeitszustand, sondern mehr nur ein Teigig-Breiigwerden beim Erhitzen bis auf 100° eintritt, ist es schwer, eine sichere Angabe hierüber zu machen. Alle drei Präparate sind glänzende dunkelrothe, unkrystallinische harzähnliche Massen, die rothe Pulver geben und sich im Uebrigen verhalten wie Pelletier angiebt.

Ich mufs nun auf die bedeutenden, nicht etwa in der

Führung der Analyse zu suchenden Differenzen der von Pelletier gefundenen Elementarzusammensetzung und der obengenannten Resultate zurückkommen. Es wäre von Wichtigkeit, vor Allem zu wissen, wie Pelletier das Präparat darstellte, welches er der Analyse unterwarf. Er giebt ein Verhalten des Santalins in Aether an, welches auf den ersten Blick die Muthmafsung hervorruft, er habe Santalin durch Verdunsten einer ätherischen Lösung gewonnen und das so erhaltene Präparat müsse ein kohlenstoff- und wasserstoffreicheres seyn.

Seine Worte sind*): »Eine Thatsache, welche mir besonders merkwürdig schien, will ich hier berühren. Die Auflösung des Santalins in Schwefeläther, welche sich nicht schnell, sondern erst nach längerer Berührung bildet, ist nicht roth, wie die alkoholische Lösung, sondern oranienfarbig und selbst gelb, wenn sie mit Luft in Berührung ist. Durch freiwillige Verdampfung des Aethers an der Luft erhält man das Santalin prächtig roth; verdampft man aber den Aether schnell im luftleeren Raume, so ist die Farbe weniger dunkel und oft ganz gelb. Man bemerkt auch, dafs, so frei von Wasser auch der angewendete Aether und so trocken das Santalin sey, man doch immer nach dem Verdampfen der Lösung Wasser erhält; sogar bildet sich oft Eis, wenn man schnell den Aether unter der Glocke der Luftpumpe verdampft. Wie soll man sich diese Erscheinungen erklären? Man sollte glauben, das Santalin verliere bei seiner Lösung in Aether einen Theil seines Sauerstoffs unter Bildung von Wasser, auf Unkosten des Wasserstoffs des Aethers, und erlange hierauf durch Aussetzen an die Luft und Aufnahme von Sauerstoff die Intensität seiner Farbe wieder.«

Ich habe, diese Versuche wiederholend, gefunden, dafs die Färbung der ätherischen Lösung, sowie des bei schnellem Abdampfen des Aethers erhaltenen festen Productes, mehr in's [illegible]

*) Annal. der Pharmacie Bd. VI S. 29.

Gelbe, als in's Rothe zieht, wie es bei alkoholischer Lösung der Fall ist. Ich unterwarf einen solchen Rückstand der Analyse und fand einen Kohlenstoffgehalt, der 67 pC. nicht überstieg. Gleichzeitig prüfte ich den davon abdestillirten Aether, konnte aber nicht entdecken, dafs er durch seine Einwirkung auf den rothen Farbstoff verändert worden wäre. So mufs ich unentschieden lassen, woher diese grofsen Differenzen der beiden Analysen kommen.

Wenn ich auch annehmen wollte ich habe, von der Holzsorte oder von der Methode der Darstellung herrührend, ein zu hoch oxydirtes Präparat unter den Händen gehabt, so kann Pelletier's Santalin doch nicht als früheres Glied der Reihe, die ich oben in Formeln zu bringen suchte, eingeführt werden, weil der Wasserstoffgehalt zu gering gegen den Kohlenstoffgehalt ist.

Ich bin nämlich geneigt anzunehmen, dafs die Oxydation des ursprünglichen Farbstoffes in der Weise vor sich gehe, dafs sie nur auf den Wasserstoff sich erstreckend, für jedes austretende Wasserstoffäquivalent ein Sauerstoffäquivalent einführe. Es beträgt, wie man leicht übersieht, in jedem Glied der oben dargestellten Reihe die Summe der Sauerstoff- und Wasserstoffatome 44. Diefs läfst sich an Pelletier's Resultat nicht anpassen. Die Einwirkung der Luft auf eine ammoniakalische Sandelfarbstofflösung habe ich nicht näher studirt, werde aber dieses zum Gegenstand weiterer Untersuchung machen. Es ist, aus dem Verhalten des Farbstoffs zu Kali zu schliefsen, nicht unwahrscheinlich, dafs Oxydationsproducte ähnlicher Art und wohl auch unter Aufnahme von Stickstoff sich bilden, wie es bei andern Farbsubstanzen der Fall ist.

Die Veränderung, welche die Lösungen des Sandelpigments durch Einwirkung der Luft und gleichzeitiges Vorhandenseyn von Basen, vielleicht auch durch Kochen an und für sich (wie andere Farbstoffe) erleiden, ist ein reiner Verwesungsact. Unnütz in diesem und allen ähnlichen Fällen möchte es seyn, den

verschiedenen Erzeugnissen besondern Namen zu geben. Ich halte dafür, dafs es ein leichtes seyn würde, zu zeigen, dafs ähnliche Reihen von Oxydationsproducten von Farbstoffen, aus welchen bis jetzt nur einzelne Glieder bekannt sind, nach beiden Seiten hin, d. h. nach der der Sauerstoffabnahme und der der Sauerstoffzunahme, sich vermehren liefsen. Namentlich wäre mehr darauf zu achten, ob in den Fällen, die ein Uebergehen aus dem farblosen in den gefärbten Zustand durch Sauerstoffaufnahme deutlich zeigen, das einmal gefärbte Product nicht eben so leicht in neue Stadien der Zersetzung übertrete, welche nur nicht so leicht in's Auge fallen, wie die erste Stoffveränderung.

Ueber die Cobaltidcyanwasserstoffsäure;

von *Constantin Zwenger.*

Das Cobaltidcyankalium (Cobaltcyanidkalium) ist dem Ferridcyankalium analog zusammengesetzt, sein Verhalten gegen Reagentien ist auch diesem im Allgemeinen sehr ähnlich, Cobalt kann darin ohne vorhergegangene Zerstörung des Salzes durch kein Reagens nachgewiesen werden; es lag defshalb die Vermuthung sehr nahe, dafs daraus gleichfalls eine eigenthümliche Wasserstoffsäure abgeschieden werden könne, was in der That auch ziemlich leicht gelingt. Diese Säure will ich nach Analogie der Ferridcyanwasserstoffsäure, Cobaltidcyanwasserstoffsäure nennen.

Die beste Methode, diese Säure darzustellen, besteht in der Zerlegung des Cobaltidcyankupfers durch Schwefelwasserstoff, die Zersetzung erfolgt leicht, Schwefelkupfer scheidet sich ab und die farblos wässerige Auflösung giebt eingedampft, die

Cobaltidcyanwasserstoffsäure. Sie läfst sich auch ferner direct aus dem Cobaltidcyankalium abscheiden, diefs gelingt z. B. mit Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke versetzt man eine concentrirte wässerige Auflösung des Cobaltidcyankaliums mit einem geringen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure und erwärmt das Gemisch einige Zeit; durch Zusatz von absolutem Alkohol läfst sich dann das gebildete schwefelsaure Kali abscheiden, während die freie Cobaltidcyanwasserstoffsäure in Auflösung bleibt. Durch Eindampfen und durch wiederholtes Auflösen und Pressen der erhaltenen festen Säure zwischen Fliefspapier, kann dieselbe vollständig, wenn auch mit vielem Verluste, von anhängender Schwefelsäure befreit werden. Eben so gelingt es noch einfacher mit Salpetersäure. Eine concentrirte wässerige Lösung des Cobaltidcyankaliums dampft man mit einem Ueberschufs von concentrirter Salpetersäure zur vollkommenen Trockeifs ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus; Cobaltidcyanwasserstoffsäure löst sich auf, während Salpeter und unzersetztes Cobaltidcyankalium ungelöst zurückbleiben.

Die Cobaltidcyanwasserstoffsäure krystallisirt aus einer sehr concentrirten wässerigen Lösung in kleinen, farblos durchsichtigen, glänzenden Nadeln, beim raschen Eindampfen überzieht sich die Oberfläche der Lösung mit einer weifsen, mitunter etwas gelblich gefärbten Haut, die aus einem Gewebe von kleinen feinen Krystallnadeln besteht, sie reagirt und schmeckt stark sauer und zerlegt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze unter Aufbrausen; die Basen werden von ihr vollständig neutralisirt und sie verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit manchen Metallen, z. B. mit feinzertheiltem Eisen, Zink, unter rascher Wasserstoffgasentwickelung. Die Cobaltidcyanwasserstoffsäure trägt demnach vollkommen den Charakter einer starken Säure. Zum Wasser hat sie grofse Verwandtschaft, sie condensirt das Wassergas aus der atmosphärischen Luft mit Schnelligkeit

und zerfliefst. Die wässerige Auflösung erleidet durch Kochen keine, oder nur wenig Veränderung, die Dämpfe riechen ganz schwach nach Blausäure, und dampft man kochend ein und löst den Rückstand wieder in Wasser, so bemerkt man nur eine ganz geringe Trübung. In Alkohol ist diese Säure gleichfalls leicht löslich, aber unlöslich im wasserfreien Aether; dem wasserhaltigen Aether entzieht sie das Wasser, worin sie sich, ohne sich jedoch mit dem Aether zu vermischen, nach und nach löst.

Bei 100° verliert die krystallisirte Säure Wasser, sie wird weifs und undurchsichtig, erleidet aber, bei Abhaltung des Luftwechsels, sonst keine Veränderung; bei einer etwas höheren Temperatur entweicht Blausäure, sie färbt sich gelblich und Wasser löst sie dann nur theilweise unter Zurücklassung eines gelblich gefärbten Körpers auf. Bei ungefähr 190° wird sie grün, und steigert man die Temperatur noch mehr, so wird sie nach und nach blau. Bei 250° ist der Rückstand vollkommen blau. Es entweicht hierbei Blausäure und etwas blausaures und kohlensaures Ammoniak. Dieser blaue Rückstand verliert, mit feuchter Luft oder Wasser in Berührung gebracht, schnell seine Farbe und wird, wenn die Zersetzung bei Zutritt der Luft geschah, röthlich, dagegen braun, wenn dieselbe ausgeschlossen blieb; bei noch stärkerem Erhitzen wird die blaue Farbe desselben, hauptsächlich unter Entwickelung von kohlensaurem und blausaurem Ammoniak, zerstört, und bei einer gewissen Temperatur entsteht, wie bei allen ähnlichen Verbindungen, ein lebhaftes Funkensprühen, und im Rückstand bleibt, als eine voluminöse schwarze Masse, Kohlencobalt. Dieses Kohlencobalt, das sich bei der trockenen Destillation der Säure sowohl als deren Salze immer bildet und mit der gröfsten Hartnäckigkeit der weiteren Zersetzung widersteht, kann nur durch anhaltendes Glühen in einem Strome Sauerstoffgas vollkommen oxydirt werden. Bei allen directen Bestimmungen des Cobalts, entweder für sich oder in Verbindung mit anderen durch Wasserstoff

reducirbaren Metallen, die in dieser Abhandlung erwähnt werden, war es defswegen unerläfslich nothwendig, ehe man die Reduction durch Wasserstoff vornahm, die vollständige Oxydation durch Glühen im Sauerstoffgas vorher zu bewirken.

I. 0,435 Grm. bei 100° getrockneter Cobaltidcyanwasserstoffsäure gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,510 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.
0,434 Grm. Substanz gaben 0,112 Grm. Cobalt.

II. 0,543 Grm. Substanz gaben 0,618 Grm. Kohlensäure und 0,0975 Grm. Wasser.
0,363 Grm. Substanz gaben 0,095 Grm. Cobalt.

III. 0,282 Grm. Substanz gaben 0,321 Grm. Kohlensäure und 0,0495 Grm. Wasser.
0,320 Grm. Substanz gaben 0,084 Grm. Cobalt.

Kohlenstoff und Stickstoff sind in dieser Verbindung genau in dem Verhältnifs wie im Cyan enthalten, es war defswegen überflüssig, den Stickstoff besonders zu bestimmen.

Diese Zahlen auf 100 berechnet gaben :

	I.	II.	III.
Cobalt	25,80	26,17	26,25
Kohlenstoff	31,97	31,04	31,04
Wasserstoff	1,99	1,99	1,94.

Es ergiebt sich hieraus die Formel :

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ H + HO.$$

			In 100
2 Aeq.	Cobalt	736,88	25,96
12 »	Kohlenstoff	900,00	31,71
6 »	Stickstoff	1051,50	37,05
4 »	Wasserstoff	50,00	1,76
1 »	Sauerstoff	100,00	3,52
		2838,38	100,00.

Das eine Atom Wasser, das die bei 100° getrocknete Säure enthält, kann ohne gleichzeitige Zersetzung derselben

nicht ausgetrieben werden. Der Wassergehalt der krystallisirten Säure konnte wegen der Leichtigkeit, womit sie entweder Wasser aufnimmt oder abgiebt, nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Eine wässerige Auflösung der Säure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingetrocknet, gab eine weifse, unkrystallinische Masse, die keinen höheren Wassergehalt zeigte.

0,997 Grm. dieser Säure gaben 1,145 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

0,403 Grm. Substanz gaben 0,106 Grm. Cobalt.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Cobalt	26,36
Kohlenstoff	31,32
Wasserstoff	2,05.

Die Zusammensetzung entspricht demnach vollkommen der angegebenen Formel.

Von Salzsäure wird die Cobaltidcyanwasserstoffsäure gelöst, ohne beim Kochen durch dieselbe verändert zu werden; concentrirte Salpetersäure löst sie kaum, verdünnte hingegen um so leichter, je wasserhaltiger sie ist. Beim Kochen mit Salpetersäure tritt gleichfalls keine Zersetzung ein, und man kann sie selbst auffallender Weise mit rauchender Salpetersäure anhaltend erhitzen, ohne dafs dadurch eine Zerstörung erfolgt; dasselbe ist mit Königswasser der Fall. In concentrirter Schwefelsäure ist die Cobaltidcyanwasserstoffsäure unlöslich, eine concentrirte wässerige Auflösung derselben wird durch Schwefelsäure gefällt, verdünnte Schwefelsäure löst sie hingegen mit Leichtigkeit. Erhitzt man trockene Cobaltidcyanwasserstoffsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so wird sie vollkommen zerlegt, die Flüssigkeit färbt sich unter Entwickelung von Kohlenoxydgas, Kohlensäure und schwefliger Säure, blau, und nach vollendeter Zersetzung bleiben schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Cobaltoxydul im Rückstand. Wird Wasser während der Zersetzung in Ueberschufs hinzugebracht, so wird dadurch ein blafsröth-

licher, unkrystallinischer Körper gefällt. Dieser Niederschlag verliert beim Erwärmen Wasser und wird blau, in Berührung mit feuchter Luft nimmt er jedoch rasch wieder seine frühere Farbe an. Durch Kalilauge wird er zerlegt, es scheidet sich Cobaltoxydulhydrat ab und die Auflösung enthält nur Cobaltidcyançobalt. In Wasser ist er vollkommen unlöslich, durch concentrirte Salzsäure und Salpetersäure wird er nicht verändert.

0,708 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,475 Grm. Kohlensäure und 0,1935 Grm. Wasser.

0,440 Grm. Substanz gaben 0,1565 Grm. Cobalt.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel:

$$Co_2\,Cy_6 + 3\,\dot{C}o + 12\,aq.$$

			In 100	Gefunden
5 Aeq.	Cobalt	1842,20	35,81	35,56
6 „	Stickstoff	1051,50	20,44	„
12 „	Kohlenstoff	900,00	17,50	18,28
12 „	Wasserstoff	150,00	2,92	3,02
12 „	Sauerstoff	1200,00	23,33	„
		5143,70	100,00	

Dieser Körper unterscheidet sich, wenn er überhaupt rein und nicht mit einem anderen Zersetzungsproduct gemengt gewesen ist, von dem auf directem Wege dargestellten Cobaltidcyancobalt nur durch 2 At. Wasser, die jenes mehr enthält, seine Bildung ist übrigens leicht erklärbar; das schwefelsaure Cobaltoxydul, das sich durch die theilweise Zersetzung der Cobaltidcyanwasserstoffsäure mit Schwefelsäure gebildet hatte, wurde durch die noch unzersetzte Cobaltidcyanwasserstoffsäure, beim Zusatz von Wasser, als Cobaltidcyancobalt gefällt.

Cobaltidcyankalium.

Dieses Salz ist zuerst von L. Gmelin dargestellt und untersucht worden, nach ihm erhält man dasselbe, wenn man

Cobaltcyanür oder kohlensaures Cobaltoxydul mit Kalilauge übergiefst und Blausäure im Ueberschufs hinzufügt. Nach meinen Versuchen erhält man es gleichfalls, wenn man Cobaltcyanür geradezu in Cyankalium löst, ohne Zusatz von freier Blausäure. Diese Methode hat den großen Vorzug, dafs zur Darstellung dieses Salzes die freie Blausäure ganz vermieden wird. Wenn die Luft abgeschlossen bleibt, tritt hierbei eine Gasentwickelung ein. Das Gas, welches hierbei frei wird, hat alle Eigenschaften des reinen Wasserstoffgases; 54,16 Vol. Gas wurden mit Sauerstoffgas verpufft, diese Analyse ergab 54,74 Vol. Wasserstoffgas. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs sich bei diesem Zusammenbringen zweier neutraler Cyanmetalle merkwürdiger Weise reines Wasserstoffgas entwickelt, das nur mit Spuren von Ammoniakgas, als secundäres Zersetzungsproduct des Cyankaliums, gemengt ist. Ist die Lösung des Cyankaliums sehr concentrirt, so beginnt sogleich eine langsame Gasentwickelung; bei verdünnter Lösung ist die Anwendung von Wärme nothwendig. Bei grofser Oberfläche und ungehindertem Luftzutritt wird jedoch wenig oder kein Gas frei, aber dessenungeachtet geht die Auflösung des Cobaltcyanürs und die Bildung von Cobaltidcyankalium von Statten; in diesem Fall wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. In eine Röhre, die mit Sauerstoffgas gefüllt und durch Quecksilber abgesperrt war, wurde Cobaltcyanür und sodann eine Lösung von Cyankalium gebracht, der Sauerstoff wurde rasch absorbirt, Cobaltcyanür löste sich auf und die Auflösung enthielt Cobaltidcyankalium. In beiden Fällen, sowohl bei Zutritt der Luft, als bei Abschlufs derselben, findet man nach beendigter Reaction freies Kali in Auflösung.

Aus der so erhaltenen Auflösung wird das Cobaltidcyankalium durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten; sind die Krystalle durch Cyankalium oder kohlensaures Kali verunreinigt, so zerlegt man diese Salze durch Essigsäure und fällt die wässerige Auflösung durch Weingeist; das essigsaure Kali

bleibt gelöst, während das Cobaltidcyankalium sich in kleinen, vollkommen weifsen, glänzenden Krystallen chemisch rein und beinahe vollständig abscheidet.

Das Cobaltidcyankalium krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in wasserfreien, durchsichtigen, plattgedrückten, achtseitigen Säulen, mitunter hat es einen Stich in's Gelbe, es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung zu einer dunkel olivengrünen Masse. Bei Luftabschlufs entwickelt sich hierbei Cyan und Stickstoff und beim anhaltenden Glühen bleibt Cyankalium und Kohlencobalt im Rückstand.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure in starkem Ueberschufs angewandt, schlagen aus einer sehr concentrirten wässerigen Lösung des Cobaltidcyankaliums die Cobaltidcyanwasserstoffsäure nieder; bei Anwendung von Salpetersäure erhält man sie dann mitunter nach längerem Stehen in Krystallgruppen, die aus sternförmig vereinigten kleinen Nadeln bestehen. Kocht man concentrirte Schwefelsäure mit Cobaltidcyankalium, so zeigen sich ganz dieselben Zersetzungserscheinungen, wie beim Einwirken dieser Säure auf freie Cobaltidcyanwasserstoffsäure; es kann hierbei gleichfalls durch Zusatz von Wasser Cobaltidcyanecobalt gefällt werden. Weder Kalilauge, noch Quecksilberoxyd, wirken zerlegend auf das Cobaltidcyankalium.

0,382 Grm. bei 100° getrocknetes Cobaltidcyankalium gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,304 Grm. Kohlensäure und 0,009 Grm. Wasser.

0,4515 Grm. Substanz wurden mit Schwefelsäure zerlegt und gaben, nachdem das Cobalt durch Schwefelammonium ausgefällt war, 0,360 Grm. schwefelsaures Kali.

Diese Analyse entspricht der Formel:

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ K.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	17,74	»
12 »	Kohlenstoff	900,00	21,66	21,70
6 »	Stickstoff	1051,50	25,30	»
3 »	Kalium	1466,82	35,30	35,80
		4155,20	100,00.	

Der Zersetzungsprocefs, der bei der Bildung des Cobaltidcyankaliums aus Cobaltcyanür und Cyankalium Statt findet, ist folgender :

$$4\ Cy\ K + 2\ Cy\ Co = Co_2\ Cy_6 + 3\ K + K.$$

Von 4 At. Cyankalium wird demnach 1 At. Cyankalium zerlegt, das Cyan desselben vereinigt sich mit 2 At. Cobaltcyanür und den 3 At. unzersetztem Cyankalium zu 1 At. Cobaltidcyankalium, während sich das freigewordene 1 At. Kalium entweder auf Kosten der Luft, oder bei Abschlufs derselben auf Kosten des Wassers oxydirt, im letzteren Fall mufs Wasserstoffgas frei werden.

Die Bestimmung der Quantität Wasserstoff, die bei Abschlufs der Luft frei wird, gab ein Mittel an die Hand, die Richtigkeit dieser Erklärungsweise zu prüfen. Ein Glaskolben wurde zu diesem Zwecke mit einer verdünnten Auflösung von Cyankalium so weit vollgefüllt, als es die spätere Entwickelung des Wasserstoffgases erlaubte, derselbe stand mit einer passenden Vorlage, worin Schwefelsäure enthalten war, in Verbindung. Die Schwefelsäure erfüllte hier einen doppelten Zweck, sie trocknete das freigewordene Wasserstoffgas und band die geringe Menge Ammoniakgas, die sich durch die Einwirkung des freien Kalis auf das Cyankalium entwickelte. Der ganze Apparat sowohl wie das Cobaltcyanür wurde gewogen, der Gewichtsverlust nach der vollständigen Auflösung ergab die Quantität Wasserstoff.

7,855 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Cobaltcyanür wurden auf diese Weise in Cyankalium gelöst, der Gewichtsverlust betrug 0,051 Grm.

Um nun die Quantität Wasserstoff, die hierbei sich entwickelt, theoretisch berechnen zu können, war es nothwendig, die Zusammensetzung des Cobaltcyanürs genau zu kennen. Das Cobaltcyanür wurde aus einer sauren Lösung des reinen schwefelsauren Cobaltoxyduls durch Cyankalium als ein fleischfarbiger Niederschlag erhalten; schon beim schwachen Erwärmen wird es unter Wasserverlust blau, beim Erkalten nimmt es jedoch wieder Wasser auf und erhält dadurch seine frühere Farbe wieder.

I. 0,6855 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Cobaltcyanür gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,387 Grm. Kohlensäure und 0,162 Grm. Wasser.

0,3715 Grm. Substanz gaben 0,1465 Grm. Cobalt.

II. 0,451 Grm. Substanz gaben 0,1215 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$Cy\ Co + 2\ aq.$$

			In 100	Gefunden	
				I.	II.
1 Aeq.	Cobalt	368,44	40,10	39,43	„
2 „	Kohlenstoff	150,00	16,32	16,60	„
1 „	Stickstoff	175,25	19,09	„	„
2 „	Wasserstoff	25,00	2,72	2,83	2,99
2 „	Sauerstoff	200,00	21,77	„	„
		918,69	100,00.		

Legt man diese Formel des Cobaltcyanürs der Berechnung zu Grunde, so beträgt die Quantität Wasserstoff, die frei wird, in 100 Theilen:

berechnet	gefunden
0,68	0,65.

Diese Zahlen liefern also den Beweis, dafs die Zersetzung wirklich nach oben angegebener Weise vor sich geht.

Cobaltidcyannatrium.

Dieses Salz wurde durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mit Cobaltidcyanwasserstoffsäure dargestellt. Die Neutralisation mufs genau vorgenommen werden, weil ein Ueberschufs des kohlensauren Natrons oder der Cobaltidcyanwasserstoffsäure sich nicht gut, wegen der Leichtlöslichkeit des Cobaltidcyannatriums, durch Krystallisation entfernen läfst; freie Säure kann aber durch Waschen des festen Salzes mit Alkohol weggeschafft werden. Das Cobaltidcyannatrium krystallisirt in langen, farblos durchsichtigen Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Bei 100° anhaltend getrocknet, verliert es seinen ganzen Wassergehalt, und bei höherer Temperatur schmilzt es unter Zersetzung, ähnlich wie das Cobaltidcyankalium, zu einer dunkelgefärbten Masse.

0,7715 Grm. lufttrockenes Cobaltidcyannatrium gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,635 Grm. Kohlensäure und 0,087 Grm. Wasser.

1,0035 Grm. Substanz wurden mit Schwefelsäure zersetzt und gaben, nachdem das Cobalt durch Schwefelammonium ausgefällt war, 0,680 Grm. schwefelsaures Natron.

Diese Resultate entsprechen der Formel :

$$Co_2\ \dot{C}y_6 + 3\ Na + 4\ aq.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	18,42	„
12 „	Kohlenstoff	900,00	22,50	22,44
6 „	Stickstoff	1051,50	26,28	
3 „	Natrium	861,51	21,53	21,93
4 „	Wasserstoff	50,00	1,25	1,25
4 „	Sauerstoff	400,00	10,02	
		3999,89	100,00.	

0,523 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,059 Grm. Wasser = 11,28 pC. = 4 At. Wasser. Die Rechnung verlangt 11,25 pC.

Das Cobaltidcyannatrium scheint übrigens, namentlich wenn es bei niederer Temperatur krystallisirt erhalten wird, noch weit mehr als 4 At. Wasser binden zu können.

Cobaltidcyanammonium.

Das Cobaltidcyanammonium wurde durch Neutralisation der Cobaltidcyanwasserstoffsäure mit Ammoniak gewonnen, es krystallisirt in farblos durchsichtigen, geschobenen vierseitigen Tafeln, die sehr leicht in Wasser und auch etwas in Alkohol löslich sind. Bei 100° verlieren die Krystalle nichts an Gewicht; bei ungefähr 225° fängt das Salz an sich zu zersetzen, es entwickelt sich Cyanammonium und kohlensaures Ammoniak und der Rückstand wird blau; bei noch höherer Temperatur zerlegt sich derselbe in ähnlicher Weise wie der blaue Rückstand der reinen Säure, mit dem er identisch zu seyn scheint.

I. 0,3505 Grm. bei 100° getrocknetes Cobaltidcyanammonium gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,328 Grm. Kohlensäure und 0,1435 Grm. Wasser.
0,2055 Grm. Substanz gaben 0,043 Grm. Cobalt.

II. 0,309 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm. Cobalt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ N\ H_4 + HO.$$

			In 100	Gefunden	
				I.	II.
2 Aeq.	Cobalt	736,88	21,19	20,92	21,68
12 „	Kohlenstoff	900,00	25,89	25,52	„
9 „	Stickstoff	1577,25	45,37	„	„
13 „	Wasserstoff	162,50	4,67	4,54	„
1 „	Sauerstoff	100,00	2,88	„	„
		3476,63	100,00.		

Das Ammoniak wurde direct durch Platinchlorid bestimmt. 0,3205 Grm. Substanz gaben 0,767 Grm. Platinsalmiak.

Berechnet man darnach den Ammoniakgehalt, so erhält man in 100 Theilen :

berechnet	gefunden
18,36	18,23.

Das eine Atom Wasser, das dieses Salz gebunden enthält, kann ohne gleichzeitige Zersetzung desselben nicht ausgetrieben werden.

Cobaltidcyanbarium.

Das Cobaltidcyanbarium wurde durch Zersetzung des kohlensauren Baryts mit Cobaltidcyanwasserstoffsäure erhalten; es krystallisirt in farblos durchsichtigen Prismen, die in Wasser sehr leicht, aber unlöslich in Alkohol sind. Die Krystalle verwittern leicht in warmer Luft, und noch schneller bei 100°.

0,667 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,486 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,927 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,485 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Ba + 6\ HO.$$

		In 100	Gefunden
2 Aeq. Cobalt	736,88	12,43	»
12 „ Kohlenstoff	900,00	15,18	14,26
6 „ Stickstoff	1051.50	17,73	»
3 » Barium	2564,55	43,27	42,81
6 » Wasserstoff	75,00	1,26	1,40
6 „ Sauerstoff	600,00	10,13	»
	5927,93	100,00.	

Das bei 100° getrocknete Cobaltidcyanbarium verliert bei noch höherer Temperatur sein Wasser und schmilzt dann unter Zersetzung zu einer dunkelgefärbten Masse.

0,778 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 100° 0,178 Grm. Wasser = 22,88 pC. = 16 At. Wasser. Die Rechnung verlangt 23,29 pC.

Die Formel für das krystallisirte Salz wäre demnach:

$$CO_2\ Cy_6 + 3\ BaO + 6\ HO + 16\ aq.$$

Cobaltidcyankupfer.

Das Cobaltidcyankupfer wurde aus schwefelsaurem Kupferoxyd mit Cobaltidcyankalium niedergeschlagen. Der hellblaue unkrystallinische Niederschlag läfst sich leicht auswaschen und ist dann vollkommen kalifrei, aus diesem Grunde eignet er sich besonders gut zur Darstellung der Cobaltidcyanwasserstoffsäure. Freie Cobaltidcyanwasserstoffsäure schlägt aus löslichen Kupferoxydsalzen gleichfalls das Kupfer daraus vollständig nieder. In Wasser und Säuren ist diese Verbindung unlöslich, beim Erwärmen mit Kalilauge scheidet sich Kupferoxyd ab, und von Ammoniak wird sie vollständig mit blauer Farbe gelöst.

0,414 Grm. bei 100° getrocknetes Cobaltidcyankupfer gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,287 Grm. Kohlensäure und 0,076 Grm. Wasser.

0,503 Grm. Substanz gaben 0,205 Grm. Cobalt und Kupfer.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Cu + 7\ HO.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	41,27	40,75
3 „	Kupfer	1188,00		
12 „	Kohlenstoff	900,00	19,29	18,70
6 „	Stickstoff	1051,50	22,54	„
7 „	Wasserstoff	87,50	1,87	2,08
7 „	Sauerstoff	700,00	15,03	„
		4663,88	100,00	

Die sieben Atome Wasser, die das Cobaltidcyankupfer gebunden enthält, scheinen bei höherer Temperatur nur zum Theil ausgetrieben werden zu können; bei 240° wurde es schmutzig blaugrün und hatte nur etwas über fünf Atome Wasser verloren.

0,510 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 240° 0,066 Wasser = 12,94 pC. = 5 At. Wasser. Die Rechnung verlangt 12,06 pC.

Cobaltidcyankupferammoniak.

Das Cobaltidcyankupferammoniak krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus der ammoniakalischen Lösung des Cobaltidcyankupfers in kleinen glänzenden, lasurblauen, vierseitigen Prismen mit achtflächiger Zuspitzung; Weingeist fällt aus dieser Lösung diese Verbindung als ein blaues, wenig krystallinisches Pulver von viel hellerer Farbe.

Die Krystalle sind in Wasser unlöslich; an der Luft und bei 100° verlieren sie Ammoniak, sie werden undurchsichtig und heller an Farbe. Säuren entziehen dieser Verbindung das Ammoniak vollständig und Cobaltidcyankupfer bleibt als ein hellblaues Pulver ungelöst zurück. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt sich Ammoniak; Kupferoxyd scheidet sich aus und Cobaltidcyankalium findet sich in Auflösung.

0,4525 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,303 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

0,379 Grm. Substanz gaben 0,148 Grm. Cobalt und Kupfer.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Cu + 2\ N\ H_3 + 5\ aq.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	39,57	39,05
3 »	Kupfer	1188,00		
8 »	Stickstoff	1402,00	28,82	»
12 »	Kohlenstoff	900,00	18,50	18,26
11 »	Wasserstoff	137,50	2,83	3,16
5 »	Sauerstoff	500,00	10,28	»
		4864,38	100,00.	

0,767 Grm. Substanz wurden mit Salzsäure zerlegt; das

Filtrat gab 0,2165 Grm. Salmiak. Berechnet man darnach den Ammoniakgehalt, so erhält man in 100 Theilen :

berechnet	gefunden
8,74	8,98.

Cobaltidcyancobalt.

Das Cobaltidcyancobalt wurde durch Niederschlag in einer Lösung von schwefelsaurem Cobaltoxydul mit Cobaltidcyankalium erhalten. Der Niederschlag ist hellroth und hält nach dem Auswaschen kein Cobaltidcyankalium zurück. Durch freie Cobaltidcyanwasserstoffsäure wird aus löslichen Cobaltoxydulsalzen gleichfalls alles Cobalt gefällt.

Das Cobaltidcyancobalt ist in Wasser und Säuren unlöslich, concentrirte Säuren entziehen ihm aber Wasser und färben es dadurch blau. Kalilauge scheidet Cobaltoxydulhydrat ab, und von Ammoniak wird es theilweise, unter Abscheidung eines grünen Pulvers, mit röthlicher Farbe gelöst; Quecksilberoxyd wirkt nicht zerlegend. Bei 100° verliert es zum Theil sein Wasser und wird blau, und bei höherer Temperatur wird es vollkommen wasserfrei.

0,3975 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,1365 Grm. Cobalt.

0,583 Grm Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3625 Grm. Kohlensäure und 0,1885 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Co + 14\ aq.$$

			In 100	Gefunden.
5 Aeq.	Cobalt	1842,20	34,32	34,33
6 „	Stickstoff	1051,50	19,58	„
12 „	Kohlenstoff	900,00	16,76	16,95
14 „	Wasserstoff	175,00	3,26	3,59
14 „	Sauerstoff	1400,00	26,08	„
		5368,70	100,00.	

0,833 Grm. verloren bei 220° 0,241 Grm. Wasser = 28,93 pC. = 14 At. Wasser. Die Rechnung verlangt 29,25 pC.

Das wasserfreie Cobaltidcyancobalt ist ein intensiv blaues Pulver, es nimmt sehr rasch, mit feuchter Luft in Berührung gebracht, Wasser auf und wird wieder roth; übergiefst man es mit Wasser, so verbindet es sich damit unter starker Wärmeentwickelung.

Cobaltidcyannickel.

Das Cobaltidcyannickel kann nur durch Fällung eines gelösten Nickeloxydulsalzes mit überschüssiger Cobaltidcyanwasserstoffsäure rein erhalten werden. Der Niederschlag, der durch Cobaltidcyankalium entsteht, enthält immer Cobaltidcyankalium in chemischer Verbindung, das durch Waschen nicht entfernt werden kann. Durch freie Cobaltidcyanwasserstoffsäure erhält man einen gelatinösen Niederschlag von hellblauer Farbe, an der Luft schrumpft er zu einer durchsichtigen, grünlichblauen, glasartigen Masse ein, die muschligen Bruch zeigt. In Wasser und Säuren ist diese Verbindung unlöslich, Kalilauge scheidet Nickeloxydulhydrat ab und Ammoniak löst sie vollständig auf.

0,6655 Grm. bei 109° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,427 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

0,4515 Grm. hinterliefsen 0,160 Grm. Cobalt und Nickel von silberweifser Farbe.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$Co_2\,Cy_6 + 3\,Ni + 12\,HO.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	35,82	35,43
3 „	Nickel	1107,42		
6 „	Stickstoff	1051,50	20,43	„
12 „	Kohlenstoff	900,00	17,48	17,49
12 „	Wasserstoff	150,00	2,91	3,38
12 „	Sauerstoff	1200,00	23,36	„
		5145,80	100,00.	

Das Cobaltidcyannickel verliert bei höherer Temperatur sein Wasser und wird grau, in Berührung mit feuchter Luft nimmt

es jedoch sehr schnell Wasser wieder auf und erhält dadurch seine frühere Farbe wieder.

Cobaltidcyannickelammoniak.

Das eingetrocknete, glasartige Cobaltidcyannickel löst sich nur schwierig in Ammoniak, während das frisch niedergeschlagene gelatinöse Cobaltidcyannickel sich mit Leichtigkeit löst. Die Lösung ist bläulich gefärbt und setzt beim langsamen Verdunsten das Cobaltidcyannickelammoniak in krystallinischen Schuppen von bläulicher Farbe ab. Aus der ammoniakalischen Lösung kann auch das Cobaltidcyannickelammoniak durch Weingeist gefällt werden; im ersten Augenblick erscheint es als ein weifser Niederschlag, der aber beim ruhigen Absetzen gleichfalls eine bläuliche Farbe erhält. Dieser Niederschlag ist nicht krystallinisch. In Wasser ist das Cobaltidcyannickelammoniak unlöslich; Säuren entziehen ihm das Ammoniak und lassen Cobaltidcyannickel als ein hellblaues Pulver ungelöst zurück. An der Luft und bei 100° bleibt es unverändert; bei höherer Temperatur verbrennt es rasch unter starkem Aufblähen; die directe Bestimmung des Cobalts und Nickels in dieser Verbindung hat defswegen seine besondere Schwierigkeit.

0,420 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,152 Grm. Cobalt und Nickel.

0,413 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2728 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Ni + 2\ N\ H_3 + 7\ aq.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	36,82	36,19
3 „	Nickel	1107,42		
8 „	Stickstoff	1402,00	27,99	
12 „	Kohlenstoff	900,00	17,96	18,01
13 „	Wasserstoff	162,50	3,24	3,44
7 „	Sauerstoff	700,00	13,99	„
		5008,80	100,00.	

Cobaltidcyanblei.

Das Cobaltidcyanblei wurde durch Zersetzung des kohlensauren Bleioxyds mit Cobaltidcyanwasserstoffsäure dargestellt, es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol sind. Es enthält 4 At. Wasser, wovon 3 At. bei 100° weggehen.

0,653 Grm. bei 100° getrocknetes Cobaltidcyanblei gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,310 Grm. Kohlensäure und 0,029 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Pb + HO.$$

			In 100	Gefunden
2	Aeq. Cobalt	736,88	11,03	„
3	„ Blei	3883,50	58,09	„
6	„ Stickstoff	1051,50	15,75	„
12	„ Kohlenstoff	900,00	13,46	12,93
1	„ Wasserstoff	12,50	0,18	0,49
1	„ Sauerstoff	100,00	1,49	„
		6684,38	100,00.	

0,664 Grm. lufttrockenes Cobaltidcyanblei verloren bei 100° 0,030 Grm. Wasser = 4,51 pC. = 3 At. Wasser. Die Rechnung verlangt 4,80 pC.

0,622 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 180° 0,013 Grm. Wasser = 2,09 pC. = 1 At. Wasser. Die Rechnung verlangt 1,82 pC.

Die Formel für das krystallisirte Cobaltidcyanblei wäre demnach:

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Pb + HO + 3\ aq.$$

Basisches Cobaltidcyanblei.

Die wässerige Lösung des Cobaltidcyanbleis wird durch Ammoniak gefällt; man erhält einen weifsen, voluminösen

Niederschlag, der alles Blei enthält und in Auflösung bleibt Cobaltidcyanammonium. Dieser Niederschlag ist in Säuren löslich, aber unlöslich in Wasser.

1088 Vol. eines, nach der sogenannten qualitativen Stickstoffbestimmung erhaltenen Gasgemenges, gaben 342 Vol. Stickgas und 746 Vol. Kohlensäure. Das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff ist nach dieser Analyse wie 1 : 2,1. Diese Verbindung enthält mithin kein Ammoniak.

0,914 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,191 Grm. Kohlensäure und 0,047 Grm. Wasser.

0,7815 Grm. Substanz gaben 0,8715 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diese Resultate entsprechen der Formel :

$$Co_2\,Cy_6 + 3\,Pb + 6\,PbO + 3\,HO.$$

			In 100	Gefunden
2 Aeq.	Cobalt	736,88	4,82	„
12 „	Kohlenstoff	900,00	5,89	5,69
6 „	Stickstoff	1051,50	6,89	„
9 „	Blei	11650,50	76,27	76,19
3 „	Wasserstoff	37,50	0,24	0,57
9 „	Sauerstoff	900,00	5,89	„
		15276,38	100,00.	

Diese basische Verbindung scheint übrigens nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten werden zu können. 1,8525 Grm. Substanz von anderer Darstellung gaben nur 1,9755 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 72,83 pC. Blei.

Basisch-essigsaures Bleioxyd fällt aus einer Lösung des Cobaltidcyankaliums eine ähnliche basische Verbindung; die Fällung geschieht aber nur theilweise, wenn gleich ein Ueberschufs von basisch-essigsaurem Bleioxyd vorhanden ist.

Cobaltidcyansilber.

Das Cobaltidcyansilber wurde durch Niederschlagen des Cobaltidcyankaliums mit salpetersaurem Silberoxyd als eine weifse, käsige, in Wasser und Säuren unlösliche Masse erhalten. Der Niederschlag ist wasserfrei und erleidet durch das Licht keine Veränderung.

0,6315 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,315 Grm. Kohlensäure und 0,007 Grm Wasser.

0,4905 Grm. gaben 0,347 Grm. Silber und Cobalt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$Co_2\ Cy_6 + 3\ Ag.$$

			In 100	Gefunden
2	Aeq. Cobalt	736,88	71,02	70,74
3	„ Silber	4047,03		
12	„ Kohlenstoff	900,60	13,36	13,56
6	„ Stickstoff	1051,50	15,62	„
		6735,41	100,00.	

Cobaltidcyansilberammoniak.

Das Cobaltidcyansilber löst sich in Ammoniak; beim Verdunsten erhält man daraus farblos durchsichtige Säulen von Cobaltidcyansilberammoniak. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich und verlieren an der Luft und bei 100° nichts an Gewicht; bei ungefähr 170° entweicht Wasser und Ammoniak und Cobaltidcyansilber bleibt unzersetzt zurück. Säuren entziehen dieser Verbindung mit Leichtigkeit das Ammoniak.

I. 0,5168 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,243 Grm. Kohlensäure und 0,053 Grm. Wasser.

II. 0,726 Grm. Substanz gaben 0,053 Grm. Wasser.

0,481 Grm. Substanz gaben 0,323 Grm. Cobalt und Silber.

Daraus berechnet sich die Formel :

$$Co_2\, Cy_6 + 3\,Ag + NH_3 + HO.$$

			In 100	Gefunden	
				I.	II.
2 Aeq.	Cobalt	736,88	67,75	67,62	67,15
3 „	Silber	4047,00			
7 „	Stickstoff	1226,75	17,37	„	„
12 „	Kohlenstoff	900,00	12,75	12,57	„
4 „	Wasserstoff	50,00	0,71	1,11	0,81
1 „	Sauerstoff	100,00	1,42	„	„
		7060,63	100,00.		

0,664 Grm. Substanz verloren bei 170° 0,033 Grm. Wasser und Ammoniak und hinterliefsen 0,631 Grm. reines Cobaltidcyansilber. Berechnet man darnach den Gehalt an Ammoniak und Wasser, so erhält man in 100 Theilen :

berechnet	gefunden
4,60	4,97.

Die Cobaltidcyanwasserstoffsäure trägt durchaus den Character einer selbstständigen Säure; ihre Entstehungs- und Darstellungsweise, ihre Eigenschaften erlauben darüber keinen Zweifel, und ganz abgesehen davon, zeigt auch schon ihr Verhalten gegen den lebenden Organismus, auf den sie nicht giftig wirkt, dafs sie keine Cyanverbindung im gewöhnlichen Sinne des Wortes seyn kann.

Einem Kaninchen wurden 1,16 Grm. Säure, gelöst in zwölf Theilen Wasser, einem anderen 1,7 Grm. Cobaltidcyankalium, gelöst in 6 Thle. Wasser, in den Magen injicirt; in beiden Fällen fehlten vollkommen alle Symptome, die sonst so leicht und sicher die löslichen Cyanverbindungen characterisiren.

Viele Chemiker, und namentlich Liebig, betrachten bekanntlich die analogen Eisenverbindungen als Wasserstoffsäuren, deren Radicale Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, und zwar den Kohlenstoff und Stickstoff genau in dem Verhältnifs wie im Cyan.

Diese Anschauungsweise erklärt ganz einfach und ungezwungen alle Erscheinungen und stimmt mit den Thatsachen genau überein. Die Cobaltidcyanwasserstoffsäure, deren ganzes Verhalten diese Ansicht sehr zu unterstützen scheint, ist demnach als eine dreibasische Wasserstoffsäure zu betrachten. Das Cobaltidcyan, das hypothetische Radical dieser Säure, besteht aus 3 At. Cyan, oder vielmehr aus den Elementen derselben und aus 2 At. Cobalt; wählt man für dasselbe das Zeichen Kyc, so erhält man für die Cobaltidcyanwasserstoffsäure und die von mir untersuchten Salze folgende Formeln:

Cobaltidcyan	$Co_2 N_6 C_{12}$ = Kyc.
Cobaltidcyanwasserstoffsäure	Kyc + 3 H + HO.
Cobaltidcyankalium	Kyc + 3 Ka.
Cobaltidcyannatrium	Kyc + 3 Na + 4 aq.
Cobaltidcyanammonium	Kyc + 3 NH_4 + HO.
Cobaltidcyanbarium	Kyc + 3 BaO + 6 HO + 16 aq.
Cobaltidcyankupfer	Kyc + 3 Cu + 7 HO.
Cobaltidcyankupferammoniak	Kyc + 3 Cu + 2 N H_3 + 5 aq.
Cobaltidcyancobalt	Kyc + 3 Co + 14 aq.
Cobaltidcyancobalt (Zersetzungsproduct der Cobaltidcyanwasserstoffsäure).	Kyc + 3 Co + 12 aq.
Cobaltidcyannickel	Kyc + 3 Ni + 12 HO.
Cobaltidcyannickelammoniak	Kyc + 3 Ni + 2 NH_3 + 7 aq.
Cobaltidcyanblei	Kyc + 3 Pb + HO + 3 aq.
Basisches Cobaltidcyanblei	Kyc + 3 Pb + 6 PbO + 3 HO.
Cobaltidcyansilber	Kyc + 3 Ag.
Cobaltidcyansilberammoniak	Kyc + 3 Ag + NH_3 + HO.
Cobaltcyanür	Co Cy + 2 aq.

Beitrag zum Ernährungsprocefs der Pflanzen; von *L. Polstorff* in Braunschweig.

Im Jahre 1842 habe ich in Gemeinschaft mit dem Herrn Prof. A. C. Wiegmann in einer kleinen Abhandlung : „Ueber die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen" einige Versuche beschrieben, welche zum Zweck hatten, die theilweise Abhängigkeit des Pflanzenlebens von ihren Aschenbestandtheilen fester zu begründen, als diefs bisher geschehen war.

Die Anerkennung, mit welcher uns die Vertreter der Wissenschaft, in Bezug auf diese Arbeit erfreuten, hat mir den Muth gegeben, den Ernährungsprocefs der Pflanzen in ähnlicher Weise, durch Anstellung von Vegetationsversuchen, weiter zu verfolgen.

Die nächste Veranlassung zur Ausführung der nachstehenden Versuche wurde hervorgerufen durch die von Hrn. Professor Liebig in seiner „Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur" und seinem „Sendschreiben an die Landwirthe Grofsbrittanniens" ausgesprochenen Principien der Pflanzenernährung; ferner durch die Bereitwilligkeit des Präsidiums des Vereins für Land- und Forstwirthschaft zu Braunschweig, derzeit aus den Herren Kammerrath v. Velthain auf Deste, Domainendirector Pricelius, Finanzrath Mengen und Oberamtmann Caspari bestehend, die Bestreitung der nöthigen Kosten für eine mehrjährige Reihefolge von Kulturversuchen zu überrechnen, sowie der Liberalität des Hrn. Prof. Blasius, dem Vereine zu gestatten, derartige Versuche im botanischen Garten ausführen zu dürfen, und der Zusicherung des thätigen Antheils des Garteninspectors Herrn Ohm, die Verpflegung der Pflanzen zu übernehmen.

Im Uebrigen sind die Versuche nach meinen Vorschlägen in Ausführung gebracht.

Durch die mannigfaltigsten Beobachtungen im Grofsen wie

im Kleinen, ist Hr. Prof. Liebig in neuester Zeit zu der Ueberzeugung gelangt, dafs, im Widerspruch mit der sich früher Geltung verschafften Annahme, der Vegetationsprocefs der Kulturgewächses, ohne Gegenwart aller organischen Stoffe, vollständig vor sich gehen kann, sobald der Boden nur in passender Form und hinreichender Menge die Aschenbestandtheile der zu cultivirenden Pflanze enthält, vorausgesetzt, dafs der Boden gleichzeitig die geeigneten physikalischen Bedingungen besitzt, um die Endproducte der Verwesung organischer Materie, welche bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüchtig sind und sich defshalb als constante Bestandtheile der Atmosphäre wiederfinden, absorbiren zu können.

In dem Glauben an die Richtigkeit des Liebig'schen Princips der Ernährung der Kulturpflanzen ist man noch mehr bestärkt worden durch die Nachrichten von reisenden Naturforschern, welche uns erzählen, dafs es ganze Länderstrecken giebt, wo aller Feldbau ohne allen thierischen Dünger und zwar mit dem besten Erfolge betrieben wird; ferner auch dadurch, dafs man hier zu Lande Boden kennen gelernt hat, der eine aufserordentliche und nachhaltige Fruchtbarkeit besitzt und doch nur Spuren organischer Materie enthält.

Wenn man gegenwärtig nach vielfachen Versuchen und Erfahrungen berechtigt ist, als wahr anzunehmen, dafs die Entwicklung der Kulturpflanzen nicht gedacht werden kann ohne die Gegenwart ihrer Aschenbestandtheile im Boden, so fehlen doch zur Zeit noch die bestimmten Antworten auf die Frage: von welchen anderen Ursachen, als der Gegenwart der Aschenbestandtheile im Boden, ist namentlich der gröfsere Ernteertrag an organischen Materien im Vegetationsprocefs noch abhängig?

Ist er Folge der Form der Nahrungsmittel; oder ist er mehr begründet in dem physikalischen Zustande des Bodens; oder liegt derselbe in dem System des Fruchtwechsels; oder ist

dieser Mehrertrag allein von den günstigen Witterungsverhältnissen abhängig?

Theoretisch findet man allerdings diese Fragen schon mehr oder weniger erledigt, aber gewifs nur scheinbar; denn sobald man sich mit irgend einem hierauf bezüglichen, theoretisch festgestellten Satze direct an einen Vegetationsversuch wendet, wird man im Glauben daran wankend gemacht, indem man entweder ein zweideutiges, oder aber ein schnurstracks entgegenlaufendes Resultat erhält. Dafür sprechen z. B. die Versuche der Düngung mit Ammoniaksalzen, die Oscillation des Ernteertrags einer Kulturpflanze beim Fruchtwechsel und ohne Fruchtwechsel u. s. w.

Zur Erkenntnifs dieser Ursachen, glaube ich, können zwei Wege führen:

1) indem man sich an die grofsen, massenhaften Erscheinungen, an den Kreislauf der materiellen Stoffe in der Natur und an den Witterungsprocefs wendet, oder

2) indem man Einzelbeobachtungen im Kleinen, so dafs Pflanzen unter völlig bekannten, aber verschiedenen Verhältnissen vegetiren, zum Grunde legt.

Bei meinen Versuchen habe ich den letzteren Weg eingeschlagen und dafür die Kultur mit der gemeinen Gerste gewählt.

Uebergehend zu der Frage, um deren Beantwortung es sich handelt, so habe ich mir solche folgendermafsen gestellt:

Sind bei der Gerstenkultur die atmosphärischen Einflüsse allein hinreichend, bei Vorhandensein aller feuerfesten Mineralbestandtheile, welche man in der Asche der Gerste gefunden hat und bei völligem Ausschlufs aller organischen Stoffe im Boden, um ihr die unter dem Einflusse der Vegetation entstehenden Pflanzenstoffe in der Qualität und Quantität zu liefern, als sie solche zu ihrer vollkommenen Ausbildung und ökonomischen Anforderungen bedarf; oder müssen, damit sie diese

Stufe der Ausbildung erreicht, gleichzeitig noch die organischen Materien, welche man im thierischen Dünger hat, mitwirken, und welches ist, wenn ersteres stattfindet, die geeignetste Form dieser Mineralstoffe?

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir bei den anzustellenden Vegetationsversuchen, unsere Aufmerksamkeit zu richten:

1) auf die Herstellung eines rein unorganischen Bodens, welcher die geeigneten physikalischen Bedingungen besitzt;

2) auf das Vorhandenseyn aller Stoffe, welche man in der Asche der Gerste gefunden hat;

3) auf die geeignete Form und Zusammensetzung der Mineralstoffe, welche zur Düngung angewendet werden;

4) auf den ungehinderten Einfluſs der Witterung.

I. *Versuch im begrenzten Raume.*

Acht Holzkasten von 1,5′ Höhe und 3 □′ Oberfläche wurden, um den Einfluſs der Verwesungsstoffe des Holzes abzuschneiden, mit Bleiplatten ausgelegt und deren Fugen verlöthet.

Von Unten nach Oben gehend, wurden solche angefüllt 0,5′ mit gröberen Stücken von Ziegelsteinen, 0,5′ mit gröberem und 0,5′ mit feinerem Ziegelmehle. Einer von diesen Kasten wurde aber, anstatt des Ziegelmehls, mit guter Gartenerde angefüllt.

So vorgerichtet wurden sie an der Wand eines Hauses auf eine 1,5′ hohe Stellage gesetzt, mit einer Lattenbefriedigung umgeben, und, um spätere Verwechslungen zu vermeiden, mit Nr. 1, 2—8 bezeichnet. Mit Ausnahme der Nordostrichtung wurden die Kasten von allen Witterungseinflüssen getroffen.

Zum Begieſsen diente nur Regenwasser, welches in groſsen Glasballons stets vorräthig gehalten wurde.

Kasten Nr. I.

Boden: Gartenerde ohne weiteren Zusatz.

Die Besamung wurde mit 72 Gerstenkörnern vorgenommen,

und später, um den bleibenden Pflanzen gehörigen Raum zu geben, so viele von den jungen Pflänzchen ausgezogen, dafs auf jeden □' Oberfläche 12 Pflanzen kamen.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit : am 5. Mai.

Vollständige Keimung binnen 6 Tagen. 1 Samenkorn trieb 5—12 Halme.

Blüthezeit : nach Verlauf von 48 Tagen.

Theilweise Reife : nach Verlauf von 100 Tagen.

Vollständige Reife : nach Verlauf von 108 Tagen.

Die Gerste war, wie sich die Landwirthe auszudrücken pflegen „zweiläufig" d. h. es traten 2 Perioden der Halmbildung ein, wodurch die ungleiche Reifungszeit hervorgerufen wurde.

1 Aehre hatte im Durchschnitt 19 Körner.

Mafs. 1 Halm hatte im Mittel 16″, die ganze Pflanze 23″ Höhe.

Gewicht. 100 lufttrockene Halme : Körner 1460, Stroh 1280 } 2740 Gran.

Schwere der Körner. Zu 1 Pfund gehörten 9916 Körner. (Zu 1 Pfund der Aussaatgerste gehörten 11432 Körner.)

Die Gerste vegetirte hier, bis auf den begrenzten Raum, in ihren natürlichsten Bodenverhältnissen.

Dieser Versuch diente als die Einheit für die übrigen Versuche, um die Oscillationen des Ernteertrags ermitteln zu können.

Kasten Nr. II.

Boden : Ziegelmehl, gedüngt mit ammoniakfreiem Mineraldünger.

Derselbe wurde zusammengesetzt aus :

1) Kieselsaurem Natronkali, erhalten durch Zusammenschmelzen von Pottasche, Soda und Sand in dem Verhältnifs, dafs sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Säure verhielt wie 1 : 2.

2) Kohlensaures Kalkkali, erhalten durch Zusammenschmelzen von 2,5 Kreide und 1 Pottasche.

3) Phosphorsaures Kalknatronkali, erhalten durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Knochenerde, Pottasche und Soda.

4) Knochenerde.

5) Gyps.

Von Nr. 1 und 2 wurden von jedem 6 Theile, von Nr. 3 und 4 von jedem 1 Theil und von Nr. 5 2 Theile in fein pulverisirtem Zustande abgewogen und vermengt.

Das Ziegelmehl wurde wie bei Kasten Nr. I. mit Gerste bestellt, dann auf jeden □' Oberfläche 2 Loth des Mineraldüngers möglichst gleichförmig vertheilt und mit der deckenden Schicht des Ziegelmehls vermengt.

Vegetationsperiode. Bestellungszeit, wie in Nr. I.
Vollständige Keimung : binnen 14 Tagen.
1 Samenkorn trieb 1—6 Halme.
Blüthezeit : nach 62 Tagen.
Theilweise Reife : nach 100 Tagen.
Vollständige Reife : nach 108 Tagen.
Die Gerste zeigte sich auch hier zweiläufig.
1 Aehre hatte im Durchschnitt 18 Körner.

Maſs. 1 Halm im Mittel 18″, die ganze Pflanze 25″ Höhe.

Gewicht. 100 lufttrockene Halme : Körner 1140 / Stroh 1380 } 2460 Gran.

Schwere der Körner. Zu 1 Pfund gehörten 12400 Stück.

Bestandtheile der Körner.

Wasser	16,0			
Hülsen	14,5			
Mehl	69,5	Stärkmehl und Gummi	53,9	
	100,0	Glutin und Mucin . .	9,0	13 pCt.
		Fibrin	3,0	
		Albumin	1,0	
		Asche	2,6	
			69,5	

Kasten Nr. III.

Alles wie in Nr. II., nur mit dem Unterschiede, dafs aufser dem Mineraldünger noch die von Boussingault so sehr gerühmte phosphorsaure Ammoniaktalkerde, und zwar 1 Loth auf jeden □′ mit einverleibt wurde.

Vegetationsperiode. Bestellungszeit : wie in Nr. I.
Vollständige Keimung : binnen 19 Tagen.
1 Samenkorn trieb 1—6 Halme.
Blüthezeit : binnen 61 Tagen.
Theilweise Reife : binnen 100 Tagen.
Vollständige Reife : binnen 108 Tagen.
1 Aehre hatte im Mittel 21 Körner.
Die Gerste war auch hier zweiläufig.

Mafs. 1 Halm im Mittel 17″, die ganze Pflanze 24½″.

Gewicht. 100 Halme in luftt. Zust. : Körner 1320, Stroh 1420 } 2740 Gran.

Schwere der Körner. Zu 1 Pfund gehörten 12300 Körner.

Bestandtheile der Körner.

Wasser	15,0		
Hülsen	14,5		
Mehl	70,5	Stärkemehl und Gummi	58,5
	100,0	Glutin und Mucin . .	6,0
		Fibrin	2,0 } 9 pCt.
		Albumin	1,0
		Asche	3,0
			70,5

Kasten Nr. IV.

Boden : Ziegelmehl.

Dünger : die Asche von flüssigen und festen menschlichen Excrementen.

Jeder □′ Oberfläche bekam 2 Loth dieser Asche.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit wie in Nr. I.
Vollständige Keimung : binnen 10 Tagen.
1 Samenkorn trieb 2—5 Halme.
Blüthezeit : binnen 53 Tagen.
Theilweise Reife binnen 100 Tagen.
Vollständige Reife binnen 108 Tagen.
1 Aehre hatte durchschnittlich 18 Körner.
Die Gerste war auch hier zweiläufig.

Mafs. Halm 20″, ganze Pflanze 28″ Höhe.

Gewicht. 100 Halme lufttrocken : Körner 1260 / Stroh 1296 } 2556 Gran.

Schwere der Körner. Zu 1 Pfund gehörten 11093 Stück.

Kasten Nr. V.

Boden : Ziegelmehl.

Dünger : lufttrockene feste und flüssige menschliche Excremente.

Jeder □′ Oberfläche bekam eine der Asche in Nr. IV. entsprechende Menge.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit wie Oben.
Vollständige Keimung binnen 17 Tagen.
1 Samenkorn trieb 3—12 Halme.
Blüthezeit binnen 61 Tagen.
Theilweise Reife binnen 100 Tagen.
Vollständige Reife binnen 108 Tagen.
1 Aehre hatte durchschnittlich 25 Körner.
Die Gerste war zweiläufig.

Mafs. Die Halme 25″, die ganze Pflanze 33″ Höhe.

Gewicht. 100 lufttrockene Halme : Körner 1980 / Stroh 1988 } 3968 Gran.

Schwere. Auf 1 Pfund kamen 9700 Körner.

Bestandtheile der Körner.

Wasser 14,0

Hülsen 12,5

Mehl 73,5	Stärkemehl, Gummi .	62,75		
100,0	Glutin und Mucin . .	5,00		
	Fibrin	1,50	8,25 pC.	
	Albumin	1,75		
	Asche	2,50		
		73,50		

Kasten Nr. VI.

Boden : Ziegelmehl.

Dünger : Asche der ganzen Gerstenpflanze.

Jeder □′ Oberfläche bekam 2 Loth davon.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit wie Oben.

Vollständige Keimung binnen 11 Tagen.

1 Samenkorn trieb 1—4 Halme.

Blüthezeit binnen 52 Tagen.

Theilweise Reifung binnen 100 Tagen.

Vollständige Reifung binnen 108 Tagen.

1 Aehre im Mittel 19 Körner.

Die Gerste war zweiläufig.

Mafs. Die Halme 18″, die ganze Pflanze 25″.

Gewicht. 100 lufttrockene Halme: Körner 1320, Stroh 1468 } 2788 Gran.

Schwere. Auf 1 Pfund kamen 12126 Stück Körner.

Kasten Nr. VII.

Boden : Ziegelmehl.

Dünger : Pulver der ganzen Gerstenpflanze.

Jeder □′ Oberfläche bekam eine der Asche in Nr. VI. entsprechende Menge.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit wie Oben.

Vollständige Keimung binnen 10 Tagen.

1 Samenkorn trieb 3—4 Halme.

Blüthezeit binnen 52 Tagen.

Theilweise Reifung binnen 100 Tagen.

Vollständige Reifung binnen 108 Tagen.

Die Gerste war auch hier zweiläufig.

1 Aehre im Mittel 20 Körner.

Mafs. Halm 20″, ganze Pflanze 28″ hoch.

Gewicht. 100 lufttrockene Halme: Körner 1388, Stroh 1500 } 2888 Gran.

Schwere. 10955 Stück Körner auf 1 Pfund.

Kasten Nr. VIII.

Boden : Ziegelmehl.

Dünger : wie in Nr. II.

Die Pflanzen wurden, wenn es erforderlich war, mit einer 1000fachen Verdünnung von torfsaurem Ammoniak feucht erhalten.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit wie Oben.

Vollständige Keimung binnen 12 Tagen.

1 Samenkorn trieb 3—6 Halme.

Blüthezeit binnen 67 Tagen.

Theilweise Reife binnen 100 Tagen.

Vollständige Reife binnen 108 Tagen.

Die Gerste war zweiläufig.

1 Aehre trug im Durchschnitt 20 Körner.

Mafs. Halme 18,5″, ganze Pflanze 25,5″ hoch.

Gewicht. 100 lufttrockene Halme: Körner 1160, Stroh 1440 } 2600 Gran.

Schwere. 13275 Stück Körner auf 1 Pfund.

Zusammenstellung der Resultate.

Nr. des Versuchs.	Normalzeit der Keimung.	Normalzeit der Blüthe.	Vegetat. Thätigkeit für die Halmbildung.	Vegetat. Thätigkeit für die Samenbildung.	Körnerertrag.	Strohertrag.	Normalgew. eines Samenk.	Bestandtheile der Samen in 100.
I.	5—7 Tage.	48-50 Tage.	100	100	100	100	76/100 Gran.	
II.	8 Tage später	14 Tage später	42	95	78	103	62/100	Wasser 16,0 Hülsen 14,5 Stickstfr. St. 53,9 Sticksth. St. 13,0 Asche 2,6
III.	13 Tage später	13 Tage später	42	110	90	110	63/100	Wasser 15,0 Hülsen 14,5 Stickstfr. St. 58,5 „ halt. St. 9,0 Asche 3,0
IV.	4Tage später	5Tage später	42	95	86	101	69/100	
V.	11 Tage später	27 Tage später	87	131	135	154	79/100	Wasser 14,0 Hülsen 12,5 Stickstfr. St. 62,75 „ halt. St. 8,25 Asche 2,5
VI.	5Tage später	4Tage später	30	100	90	114	63/100	
VII.	4Tage später	4Tage später	42	105	95	117	70/100	
VIII.	6Tage später	19 T. später	50	105	79	112	57/100	

Bemerken mufs ich, dafs das Ziegelmehl als Boden für die Gerste den davon erwarteten physikalischen Eigenschaften nicht entsprach.

Beim Regnen, oder Begiefsen der Pflanzen mit Regenwasser, bildete es, indem es bindend wurde, eine harte Kruste, welche Krustenbildung durch die Beimengung der Dungstoffe zum Theil noch bedeutend erhöht wurde.

Höchst wahrscheinlich wurde dadurch mehr oder weniger

ein Luftabschlufs bewirkt und der Keimungsprocefs verzögert, auch den zarten Keimen das Zutagekommen durch das mechanische Hindernifs nicht gestattet.

Nur nach Auflockerung dieser Kruste konnte der kleinere Theil der Pflanzen dem Untergange noch entzogen werden. Ein zweiter Grund der Verspätung mag auch wohl in dem Umstande liegen, dafs die Freiwerdung von Wärme in dem Ziegelmehlboden weniger stattfand. Das Thermometer stand in der Gartenerde gewöhnlich um 2° R. höher als im Ziegelmehl.

Die ungleiche Reifungszeit, hervorgerufen durch eine zweite, spätere Periode der Halmbildung, hat wohl seinen Grund in dem steten Feuchthalten des Bodens nach der Blüthezeit.

Die geernteten Samenkörner, aus allen Versuchen, haben sich als vollkommen keimungsfähig gezeigt.

Obgleich die Versuche, wegen der eben angedeuteten Mängel, für diesmal keine Quantitätsvergleichung der Ernten auf gleicher Oberfläche des Bodens gewachsen, zuliefsen; so glaube ich doch, dafs sich, ohne allen Zwang, folgende Resultate ergeben haben:

1) dafs die Gerste in einem rein unorganischen Boden, welcher die Bestandtheile der Asche enthält, sich vollständig ausbilden kann;

2) dafs ihre organischen Stoffe, welche unter dem Einflusse der Vegetation ihre Entstehung haben, aus der Atmosphäre abstammen;

3) dafs die Entstehung und Anhäufung von stickstoffhaltiger Materie, Proteïnkörpern, im Widerspruch mit einer ziemlich allgemein verbreiteten Annahme, nicht abhängig ist von dem Gehalte der stickstoffhaltigen Stoffe, welche sich im Boden befinden, dafs es vielmehr den Anschein gewinnt, eine relative Vermehrung der stickstofffreien Substanzen anzunehmen;

4) dafs die verschiedenen Formen des Mineraldüngers verschiedene Ernteresultate hervorzubringen im Stande sind, den Vegetationsprocefs also heben und senken können, wir aber

der Kenntnifs der geeignetsten Form zur Zeit noch völlig baar sind;

5) dafs das hochgepriesene humussaure Ammoniak keinen bedeutenden Einflufs auf den besseren Vegetationsprocefs der Gerste ausübt.

6) dafs Dünger in Form thierischer Excremente einen bedeutend höheren Ertrag liefert, als Dünger in Form der Asche;

7) ein gröfserer Wassergehalt der Körner scheint einen gröfseren Gehalt an stickstoffhaltiger Materie anzudeuten;

8) ein gröfseres specifisches Gewicht der Körner einen gröfseren Gehalt an stickstofffreien Materien.

II. *Versuche im freien Lande.*

Frage: Kann der Ertrag einer Gerstenernte durch eine Mineraldüngung nach Liebig'schen Principien bedeutend erhöht werden?

Ein Beet im botanischen Garten, dessen Boden ein reicher Sandboden mit sehr wenig Humus ist, wurde in 4 gleiche Theile, jedes zu 13,5 □' abgetheilt und mit Gerste bestellt.

Abtheilung I. Ohne Düngung, als Vergleich dienend.

Vegetationsperioden. Bestellungszeit wie bei Versuch Nr. I.

Keimung binnen 7 Tagen.

Blüthezeit binnen 50 Tagen.

Reifungszeit binnen 93 Tagen.

1 Samenkorn trieb 2—8 Halme.

Gewicht der Ernte. Körner 1,25 | Stroh 2,00 } 3,25 Pfund.

Abtheilung II. Dünger: Auf jeden □' Oberfläche kamen 1,5 Loth des im Kasten Nr. II. angewendeten Mineraldüngers und 0,75 Loth phosphorsaurer Ammoniaktalkerde, beide vorher gemischt.

Vegetationserscheinungen ganz wie bei Abtheilung I.

Gewicht der Ernte. Körner 1,50 / Stroh 1,75 } 3,25 Pfund.

Abtheilung III. Dünger : Phosphorsaure Ammoniaktalkerde.
Jeder □' Oberfläche bekam 0,75 Loth.
Vegetationserscheinungen wie bei Abtheilung I.

Gewicht der Ernte. Körner 1,25 / Stroh 1,50 } 2,75 Pfund.

Abtheilung IV. Dünger : Ammoniakfreier Mineraldünger wie im Kasten Nr. II.
Jeder □' Oberfläche bekam 1,5 Loth.
Vegetationserscheinungen wie bei Abtheilung I.

Gewicht der Ernte. Körner 1,0 / Stroh 1,25 } 2,25 Pfund.

Das Gemenge der beiden Dungstoffe hat 20 pC. Körner mehr gegeben, als in I.

Die phosphorsaure Ammoniaktalkerde für sich angewandt, ist wirkungslos auf die Körnerbildung gewesen; schädlich für die Halmbildung.

Der ammoniakfreie Mineraldünger hat sich als hemmend für die Vegetation erwiesen.

Den Einflufs des Witterungsprocesses auf die Vegetation anlangend, so weifs man allerdings so viel, dafs die Temperatur und ein regelmäfsiges Eintreten von Regen, als zwei Hauptmomente hervortreten, man weifs, dafs das günstigere oder ungünstigere Endresultat der Vegetation dadurch bedingt wird; aber viel weniger weifs man von dem Einflusse des Luftdruckes, der Spannung des Wasserdampfes, der Luftströmungen, des Lichtes, der elektrischen Entladungen auf die Vegetation, und auf mein Ansuchen hat sich Hr. Prof. Lachmann bereit erklärt, seine Beobachtungen über den Verlauf des hier stattfindenden Witterungsprocesses den Vegetationsversuchen alljährlich beizufügen.

Indem ich Hrn. Prof. Lachmann für diese aufserordentlichen Bemühungen meinen Dank öffentlich auszusprechen mich verpflichtet fühle, wünsche ich noch, dafs diese schätzenswerthe Zugabe dereinst zur Erweiterung dieser Wissenschaft und zur Auffindung neuer Thatsachen beitragen möge.

Bemerkungen zu den vorstehenden Versuchen.

Die Erledigung der Frage, welche Hr. Dr. L. Polstorff mit der ihm eigenen Umsicht und Gewissenhaftigkeit zum Gegenstande seiner neuesten Versuche gewählt hat, ist für die Zukunft der Agrikultur von der gröfsten Bedeutung; ich erlaube mir in Beziehung auf die Richtung, in welcher künftig anzustellende Versuche ein sicheres Resultat versprechen, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Man ist im Allgemeinen darüber einig, dafs die Pflanzen im wilden Zustande ihren Kohlenstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre empfangen; man ist ferner nicht mehr im Zweifel, dafs ohne die Mitwirkung ihrer Aschenbestandtheile die Pflanzen nicht gedeihen.

Auf den verschiedensten Bodenarten gebaut, enthalten diese Pflanzen einerlei Mineralbestandtheile. Es besteht demnach zwischen der Kultur eines Gewächses und dem Boden ein bestimmtes Verhältnifs der Abhängigkeit, bedingt durch gewisse Bestandtheile, die derselbe der Pflanze in der gegebenen Zeit ihrer Entwickelung darbieten mufs.

In den Excrementen der Thiere und Menschen sind diese Bodenbestandtheile in reichlichster Menge und in der zu ihrer Aufnahme in den Organismus der Pflanze geeignetsten Beschaffenheit enthalten; sie stellen die Asche der im Leibe der Thiere verbrannten Nahrung dar.

Die Aufgabe der neuesten Zeit ist die Ermittelung der Frage, ob und in welcher Weise der thierische Dünger ersetzbar ist durch seine Bestandtheile.

Wenn man die Schriften der Agronomen durchgeht, so scheint diese Frage völlig entschieden zu seyn. Es scheint aus den von ihnen angestellten Versuchen hervorzugehen, dafs die Mineralbestandtheile des Düngers den Dünger selbst nicht zu

ersetzen vermögen. In vielen Fällen gediehen die Pflanzen auf dem mit Mineralbestandtheilen gedüngten Felde nicht besser, als auf ungedüngtem; in anderen war der höhere Ertrag nur unbedeutend und den Kosten nicht entsprechend; die Meisten sind geneigt, die sogenannte Mineraldüngung gänzlich zu verwerfen; im Allgemeinen schreibt man derselben nur eine verhältnifsmäfsig geringe Wirksamkeit zu.

Wenn diese Resultate bei Vielen dazu geführt haben, das wissenschaftliche Princip der Nothwendigkeit dieser Mineralbestandtheile für das Wachsthum und Gedeihen der Pflanzen zu verwerfen, so beruht diefs lediglich auf dem Mangel an der richtigen Erkenntnifs dieses Princips. Meiner Ansicht nach ist dieses so fest begründet, dafs die negativen Resultate zusammengenommen es nicht im entferntesten zu erschüttern vermögen.

Ein Feld, was wir düngen, verhält sich zu dem Dünger wie ein Thier zu dem Futter, was ihm gereicht wird. Die Leistung eines Pferdes durch seine Kraft, der Kuh durch die Milch, stehen in einem bestimmten begrenzten Verhältnifs zu der Quantität und Beschaffenheit der Nahrung. Die Bestandtheile der Pflanzen, welche dem Thiere zur Nahrung gegeben werden, sind ziemlich dieselben, und doch ist der Ernährungswerth des Futters aufserordentlich verschieden. Durch zweckmäfsige Wahl und Zubereitung des Futters kann der Ernährungswerth gesteigert werden. Die Rückstände der Branntweinbrennereien, der Bierbrauereien steigern den Milchertrag, das bloſse Kochen der Kartoffeln übt einen Einflufs aus auf ihre Assimilirbarkeit.

In gleicher Weise verhält es sich mit der Nahrung der Menschen; Mehl, Butter, Eier etc. sind Nahrungsmittel, aber die Form, in welcher sie genossen werden, ist für den Effect nicht gleichgültig; in einer gewissen Weise zubereitet, erhalten sie die Gesundheit des Individuums, in anderer Weise sind sie völlig unverdaulich, sie können Krankheit und den Tod bewirken. Von diesem Mangel an ihrer Verdaulichkeit schliefst in

letzteren Fällen Niemand auf eine Untauglichkeit zur Ernährung, eben weil wir den Grund ihrer Schädlichkeit oder geringeren Wirksamkeit für diese Fälle kennen.

In dieser Weise verhält es sich mit der sogenannten Mineraldüngung. Wenn das Princip von dem aus ihre Anwendung entsprungen ist, als eine Wahrheit gilt, so geht aus den bis dahin angestellten Versuchen hervor, dafs man die Form, in welcher sie ein Maximum von Wirkung äufsern, noch nicht gefunden hat. Niemand bestreitet z. B., dafs der Harn der Thiere Bestandtheile enthält, welche für die Vegetation überaus günstig sind, und doch sterben alle Pflanzen ohne Unterschied, wenn sie mit frischem oder gefaultem Harn begossen werden. Hier ist die Concentration eine Ursache der schädlichen Wirkung, durch ein einfaches Verdünnen mit Wasser kann sie beseitigt werden.

Wenn die Stoffe zusammengenommen, welche eine Kulturpflanze zu ihrer Ernährung aus dem Boden bedarf, in der Form von Mineraldünger dem Boden einverleibt, keine günstige Wirkung auf die Vegetation äufsern, so liegt der Grund nicht in ihrer Unwirksamkeit, sondern in dem Mangel unserer Kenntnifs der passenden Form oder Zeit, in welcher sie gegeben werden müssen. Das Material ist gut, aber unsere Zubereitung verwerflich.

Es ist vollkommen gewifs, dafs, je mehr wir in der Zubereitung der künstlichen Dünger uns der Form nähern, in welcher ihre Bestandtheile in den thierischen Excrementen enthalten sind, desto wirksamer diese Stoffe seyn müssen. Ein durch Schmelzung bereitetes Silicat kann seinem Zustande nach mit dem in verrotteten Stroh enthaltenen nicht verglichen werden.

Für den Organismus der Pflanze ist es durchaus nicht gleichgültig, in welcher Form, in welchem Zustande die mineralischen Nahrungsmittel gegeben werden. Käme es auf diese Form nicht an, so würden alle Experimentatoren ein gleiches Resultat erhalten haben.

Ich habe auf meinem eigenen Felde wahrhaft überraschende Erfolge bei Anwendung von Bauschutt (Lehm von alten Gebäuden) wahrgenommen und zweifle nicht, dafs es gelingen wird, Zusammensetzungen aufzufinden, welche in ihrer Wirksamkeit diesem nicht allein gleichstehen, sondern noch übertreffen.

Was nun im Besonderen die Nothwendigkeit der organischen Stoffe als Bestandtheile des Düngers betrifft, so ist wohl von vornherein kein Zweifel, dafs die Wirksamkeit der Mineralbestandtheile dadurch erhöht werden mufs. Durch ihre Verwesung entstehen Ammoniak und Kohlensäure, zwei Verbindungen, welche den Pflanzen unentbehrlich sind.

Ich habe mich durch eine Reihe von Versuchen mit einem an sich höchst unfruchtbaren Boden, welcher keine bestimmbaren Spuren organischer Stoffe enthält, überzeugt, dafs die Wirksamkeit der Mineraldünger schon durch Hinzufügung kleiner Mengen von Sägespänen oder organischer Stoffe in auffallendem Grade erhöht, in manchen Fällen um das Doppelte und Dreifache gesteigert wird und es scheint mir der Hauptgrund der erhöhten Wirksamkeit darin zu liegen, dafs durch ihr Vorhandenseyn im Boden in Folge ihrer Verwesung eine Quelle von Kohlensäure geschaffen wird, welche vorzugsweise als Lösungsmittel für die phosphorsaure Bittererde und den phosphorsauren Kalk und für die Ueberführung der neutralen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden in Bicarbonate und zur Aufschliefsung der Silicate dient. Die durch die Luft und den Regen zugeführte Kohlensäure scheint namentlich für alle Sommergewächse nicht ausreichend zu seyn, um in der kurzen Zeit ihres Wachsthums die für ein Maximum der Entwickelung nöthige, verhältnifsmäfsig grofse Menge von Mineralbestandtheilen in den löslichen, d. h. in den für die Pflanze geeigneten Zustand zu versetzen. Es ist bekannt, welchen Erfolg für diesen Zweck ein mäfsiger Regen schon bewirkt, und es läfst sich daraus ermessen, in welchem Grade seine Wirkung gesteigert werden mufs durch

Hinzutreten von Kohlensäure, durch welche das Lösungsvermögen des Wassers für die phosphorsauren Erden und kieselsauren Verbindungen um das hundert-, ja tausendfache erhöht wird.

Ich habe gefunden, dafs die Wirksamkeit des thierischen Düngers, welcher organische Stoffe in ungleich gröfserem Verhältnisse als Mineralbestandtheile enthält, durch Zusatz von Mineraldünger in einem ganz ähnlichen Verhältnifs gesteigert wird, dafs der Ertrag auch in diesem Falle um das Doppelte und Dreifache zunimmt. Ich glaube dafs diese Thatsachen zu einer Vermittelung der beiden Extreme führen werden. *J. L.*

Meteorischer Verlauf der Monate Mai, Juni, Juli und August 1846 zu Braunschweig;

beobachtet und zusammengestellt v. Prof. *W. Lachmann.*

Der Ort, an welchem Hr. Dr. Polstorff die Vegetationsexperimente einleitete, liegt circa 3200 Pariser Fufs nordwestlich von der meteorologischen Station; diese ist 234, der Ort der Versuche 214 Pariser Fufs über der Nordsee.

Die Einsaat der Gerste zu den Versuchen geschah am 5. Mai 1846; die Blüthezeit derselben war am 22. Juni bis 5. Juli; die Ernte der völlig reifen Körner 13.—21. August; die ganze Vegetationsperiode umfafste demnach 100—108 Tage, Einsaat bis Blüthe 48—60 Tage, Blüthe bis Ernte 42—50 Tage. Auf unseren Aeckern geschah die Einsaat der Sommergerste 25. April bis 2. Mai, die Blüthe war 18.—30. Juni, Ernte 29. Juli bis 2. August; Umfang der Vegetationsperiode 97—106 Tage, Einsaat bis Blüthe 56—68, Blüthe bis Ernte 41—50 Tage, ein Verlauf, welcher die mittlere Zeitdauer (von 20 Jahren) nur um 5—6 Tage übertrifft.

Der *Mai* war anfangs kühler, dann von gewöhnlicher *Temperatur*, gegen Ende des Monats aber wärmer. Die *Luftfeuchte* war eine mittlere. *Regentage* im Mai 9, aufserdem Regen während 3 Nächten; das *Regenquantum* aber um 92 Unzen (auf 1 Pariser □ Fufs) weniger als das Medium (von 19 Jahren) d. M. *Heerrauch* zehnmal, und zwar fünf mit Südost, drei mit Ost, ein mit Nordost, ein mit Südwest (Moordampf fünfmal mit Nordwest und West). *Photometer* 25°,5 bis 27°,5 (bei 18°,8 und 20°,2 Lufttemperatur). Dreizehn Tage hell, achtzehn Tage bewölkt und Regen, sechs Tage längster Zwischenraum des Regens.

Juni : anfangs gewöhnlich, dann stets *wärmer*, die media von 5 : 5 Tagen um 2 — 4° übersteigend; *Feuchte* mittlere. *Regentage* neun; *Regenquantum* 135 Unzen weniger. *Heerrauch* sechsmal, dreimal Südost, dreimal Nordost (Moordampf viermal Nordwest). *Photometer* 23°,5 bis 31°,5 (bei 17°,8 und 22°,7 Lufttemperatur). Vierzehn Tage hell, sechzehn Tage bewölkt und Regen; neun Tage längster Zwischenraum des Regens.

Juli : Durchgehends *wärmer* und *trockener*, besonders gegen Ende des Monats; die Mittel von fünf Tagen um 2 bis 3° übersteigend. *Regentage* dreizehn, aufserdem während drei Nächten Regen, aber *Regenquantum* 137 Unzen weniger. *Heerrauch* viermal, zweimal Südost, zweimal Südwest (kein Moordampf). *Photometer* 30°,8 bis 38°,0 (bei 25°,3 und 26°,2 Lufttemperatur). Zehn helle und einundzwanzig bewölkte und Regentage; vierzehn Tage (vom 26. Juli bis 9. August) längster Zwischenraum des Regens.

August : Durchgehends bedeutend *wärmer* und *trockner*, besonders im Anfange des Monats, die mittlere Temperatur von fünf Tagen um 7°, in der Mitte des Monats um 4°, gegen Ende um 1° übersteigend. *Regentage* sieben, aufserdem während vier Nächten Regen; das *Regenquantum* um 96 Unzen geringer. *Heerrauch* siebenmal, viermal Südost, zweimal Nordost, einmal Südwest

(kein Moordampf). *Photometer* 30°,5 bis 41°,5 (bei 22°,0 und 29°,7 Lufttemperatur). Eilf helle und zwanzig bewölkte und Regentage.

Das *Regenquantum* während dieser vier Monate war um 460 Unzen geringer, als das Medium von neunzehn Jahren. — Während der Blüthezeit der exp. Gerste, 22. Juni bis 5. Juli, fiel achtmal Regen. Während 123 Tagen fiel achtundvierzigmal Regen, also um $2^1/_2$ Tag; die längsten Zwischenräume ohne Regen waren : 26 Juli bis 9. August, 14 Tage; dann 11.—20. Juni, neun Tage.

Die folgenden *zwei Tafeln* geben die genaue Ein- und Uebersicht des meteorischen Verlaufes. Tab. I. enthält die Monatsmedia des *Luftdruckes* und der *Lufttemperatur*, wie die Extreme beider, und zur Vergleichung die Monatsmedia von zehnjährigen Beobachtungen *). Ferner die mittleren *psychrometrischen Differenzen* mittlerer Versuche von *Dampfspannungen* in Pariser Linien, und ditto *Dunstsättigungen* in Procenten, letztere auch die Monatsmedia für den Morgen, Mittag und Abend, wie auch die monatlichen *Extreme der Dunstsättigungen* in pC. Ferner die *Luftströmungen*, eingetheilt in den Polarstrom (Nord bis Südost) und den Aequatorialstrom (Süd bis Nordwest), mit Angabe zweier vorwaltender Richtungen; dann die *Luftconstitution* in Bezug auf Helle, Bewölkung, Regen und Gewitter; endlich die *Regenquantitäten* der Monate; zur Vergleichung wurden die Monatsmedien der Niederschläge nach neunzehnjährigen Beobachtungen hinzugefügt.

Tab. II. enthält die *mittleren Temperaturen der Tage* vom 1. Mai bis ult. August 1846, und die *Medien von 5 : 5 Tagen;* daneben ist der mittlere Gang der Tagestemperaturen nach zehnjährigen Beobachtungen zur Vergleichung gestellt. Endlich sind noch die *Tage* bezeichnet, an welchen meteorische *Niederschläge* stattfanden.

*) Dann die Temperaturdifferenzen der Extreme, und diese nach dem Medium von 10 Jahren.

Tab. I. 1846.

	Mai.	Juni.	Juli.	August.
Mittler Luftdruck	335,'''57	336,'''42	335,'''43	335,'''36
Allgem. Mittel d. Monate von 10 Jahren	335,16	334,98	334,81	335,60
Extreme von 1846 . . . max.	339,74	339,66	339,36	337,45
Extreme von 1846 . . . min.	328,75	329,00	330,15	332,87
Mittlere Lufttemperatur	11°,05	15°,87	16°,25	17°,80
Allgem. Mittel d. Monate von 10 Jahren	11°,32	13°,13	13°,82	14°,17
Extreme von 1846 . . . max.	20,2	25°,0	26,2	29,7
Extreme von 1846 . . . min.	1,8	5,2	9,4	9,6
Temperaturumfang 1846	18,4	19,8	16,8	20,1
Temperaturumfang Mittel von 10 Jahr.	19,4	18,1	17,2	16,9
Psychrometer: mittlere psychrom. Differenz	2°,45	3°,30	2°,87	3°,48
Psychrometer: mittl. herrschende Dunstspannung	3,'''37	4,'''74	5,'''18	5,'''13
Psychrometer: mittl. herrsch. Dunstsättigung in pC.	67,03 pC.	65,17 pC.	69,29 pC.	64,51 pC.
Psychrometer: mittlere Dunstsättigung Morgens	77,86	65,10	70,95	74,93
Psychrometer: mittlere Dunstsättigung Mittags	58,15	53,94	58,74	54,21
Psychrometer: mittlere Dunstsättigung Abends	75,42	67,71	73,97	68,00
Psychrom. Extreme . . . max.	90,00	87,87	93,39	90,34
Psychrom. Extreme . . . min.	38,50	35,44	36,76	34,61

Tab. I. 1846.

		Mai.		Juni.		Juli.		August.	
Luftströmungen	Polarströmungen .	17	N. 8, SO. 4	17	N. 6, NO. 5	8	O. 3, SO. 2	17	SO. 8, N. 4
	Aequatorialströmung.	14	NW. 6, W. 4	13	SW. 6, NW. 5	23	SW. 9, W. 4	14	W. 5, SW.
Luftconstitution	hell		13		14		10		11
	gemischt		6		5		5		4
	bewölkt		3		2		3		9
	Regen		9		9		13		7
	Gewitter, nahe . .		3		3		5		3
	„ entferntere .		3		2		3		2
Regenquantum (1 Pariser □ Fufs)		1—7 =29 Unz.		1—20=42 Unz.		1—10= 5 Unz.		1—15=85 Unz.	
		8—14= 6 „		21—26=83 „		11—18=30 „		16—18=10 „	
		15—21=54 „		27—30=53 „		19—23=32 „		19—25=32 „	
		22—31=27 „		178 „		24—31=73 „		26—31=41 „	
		116 „				140 „		168 „	
Regenquantum, Medium von 19 Jahren		208		313		277		264	

Mafs: Paris. Linien; Therm.: Reaum.

Tab. II. 1846.

Mai.

Tag	Medium 1846	Med. 5:5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5:5 Tag.
1	6,10	74,80.		10,48	10,712
2	7,26		r.	11,65	
3	8,30			10,05	
4	7,76		r.	9,87	
5	9,60		r.	11,52	
6	12,66	11,870		12,35	11,242
7	11,96			11,45	
8	11,26			10,98	
9	10,50			10,69	
10	12,66			10,74	
11	13,30	10,480	r.	10,28	9,607
12	12,53			9,88	
13	10,03		r.	9,25	
14	8,43			9,12	
15	8,10			9,52	
16	10,66		r.	10,13	

Mai.

Tag.	Medium 1846	Med. 5:5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5:5 Tag.
17	14,10	12,390	r.	10,83	11,093
18	12,36			11,11	
19	12,00		r.	11,38	
20	12,83			12,03	
21	14,53	13,774		11,40	12,301
22	13,56			12,58	
33	14,56			11,98	
24	13,56			12,60	
25	12,66			12,94	
26	11,46	9,916	r.	11,49	12,447
27	9,33		r.	12,03	
28	8,80		r.	12,65	
29	8,33		r.	13,72	
30	11,76			13,35	
31	12,30			13,79	

Juni.

Tag.	Medium 1846	Med. 5:5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5:5 Tag.
1	11,33	13,264		14,10	13,051
2	13,06			13,67	
3	13,80			12,25	
4	15,83			11,45	
5	15,83	16,342		11,80	12,881
6	16,23		r.	11,38	
7	16,06			13,07	
8	16,96			13,87	
9	16,63		r.	14,28	
10	17,50	15,670		14,44	13,547
11	15,76		r.	13,62	
12	14,63			13,01	
13	14,73			13,22	
14	15,73			13,45	
15	16,13			13,00	
16	16,00			12,46	

Juni.

Tag.	Medium 1846	Med. 5:5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5:5 Tag.
17	16,56	16,936		12,95	13,061
18	17,30			13,17	
19	18,60			13,75	
20	18,56	17,296	r.	13,27	13,816
21	18,16			13,92	
22	16,40			15,24	
23	18,66		r.	13,40	
24	14,70		r.	13,25	
25	12,83	14,622	r.	13,21	12,673
26	13,66			12,93	
27	14,10		r.	12,36	
28	15,06			12,39	
29	17,46			12,49	
30	16,26		r.	12,74	

Tab. II. 1846.

Juli.

Tag.	Medium 1846	Med. 5 : 5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5 : 5 Tag.
1	15,00		r.	13,15	
2	13,66	15,644	r.	12,27	13,035
3	15,20		r.	12.70	
4	18,10			14,32	
5	19,46			15,10	
6	17,36			14,99	
8	14,06	16,282	r.	14,06	14,467
8	14,00		r.	14,72	
9	16,53			13,50	
10	17,43		r.	13,90	
11	14.93		r.	13,93	
12	12,73	15,264	r.	14,43	14,111
13	14,80			13,88	
14	17,33		r.	14.42	
15	16,66			13,79	
16	16,63			13,86	

Juli.

Tag.	Medium 1846	Med. 5 : 5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5 : 5 Tag.
17	16,86		r.	13,83	
18	15,16	16,574	r.	15,06	
19	17,56			14,99	
20	17,33		r.	14,50	
21	15,83		r.	14,13	
22	14,86	16,510	r.	13,56	13,710
23	15,23			12,98	
24	19,30			13,39	
25	18,30		r.	13,49	
26	14,20		r.	14,01	
27	14,43	16,212		13,34	13,381
28	16,43			13,51	
29	17,70			12,56	
30	18,26			12,61	
31	19,43			13,18	

August.

Tag.	Medium 1846	Med. 5 : 5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5 : 5 Tag.
1	21,10			12,31	
2	21,63	20,170		13,44	13,205
3	20,43			14,49	
4	20,86			14,81	
5	21,86			14,50	
6	21,90	20,956		13,12	14,203
7	20,70			14,11	
8	19,46			14,48	
9	18,03		r.	14,23	
10	17,03			14,21	
11	16,60	17,370	r.	14,37	14,083
12	16,23			13,59	
13	18,96			14,01	
14	17,90		r.	14,55	
15	17,86	18,702		15,21	14,796
16	18,96			14,79	

August.

Tag.	Medium 1846	Med. 5 : 5 Tag.	Regen	Medium von 10 Jahren	Med. 5 : 5 Tag.
17	19,03		r.	14,88	
18	19,76		r.	14,54	
19	16,96		r.	13,60	
20	15,53		r.	14,09	
21	14,60	15,878	r.	13,84	13,964
22	16,10			13,94	
23	16,20			14,35	
24	16,63			14,71	
25	16,83		r.	14,09	
26	15,46	15,402		13,87	14,163
27	13,74			13,91	
28	14,36			14,25	
29	15,73		r.	14,13	
30	14,36		r.	14,45	
31	15,93			14,36	

Untersuchung der Schweinegalle;
von Dr. *C. Gundelach* und Dr. *Ad. Strecker.*

Die früheren Untersuchungen der Galle wurden hauptsächlich mit Ochsengalle angestellt, und man nahm an, dafs die Galle der übrigen Thiere ein ähnliches Verhalten zeigte. Es ist bekannt, dafs die frische Ochsengalle nach Entfernung des Schleims, durch Essigsäure oder sehr verdünnte Mineralsäuren nicht gefällt wird, dafs sie dagegen mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag giebt. Auf Zusatz von Ammoniak oder basisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht hierauf ein neuer Niederschlag, und es bleibt ein Theil der Galle ungefällt. Diese Bleiniederschläge bestehen nach Liebig hauptsächlich aus gallensaurem Bleioxyd, gemengt mit Chlorblei, schwefelsaurem Bleioxyd etc., das sich leicht in freier Essigsäure auflöst, und auch in Wasser, namentlich wenn es essigsaure Salze enthält, nicht unlöslich ist.

Diese Eigenschaften erklären vollkommen das Verhalten der Ochsengalle gegen Bleisalze, indem nach dem Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd die Flüssigkeit sauer reagirt. Die Gallensäure ist in Wasser löslich und wird daher durch verdünnte Säuren nicht gefällt, dagegen löst sie sich in einigermafsen concentrirten Mineralsäuren nicht auf, so dafs sie durch dieselben aus ihrer wässerigen Lösung gefällt wird.

So wahrscheinlich diefs auch zu seyn scheint und so gut sich auch hierdurch das Verhalten der Ochsengalle erklären läfst, so glaubt doch Berzelius in der Hauptsache bei seiner früher aufgestellten Meinung verharren zu müssen, wonach der Hauptbestandtheil der Galle, das Bilin, keine sauren Eigenschaften besitzt, sondern sich sowohl mit Basen, wie mit Säuren vereinigen kann.

Dieses Bilin zersetzt sich aufserordentlich leicht und liefert als Endproducte Cholinsäure nnd Fellinsäure, Dyslysin, Taurin und Ammoniak. Cholinsäure und Fellinsäure vereinigen sich mit Bilin und bilden so neue Säuren, Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, bei denen sich wieder verschiedene Verbindungsstufen mit mehr oder weniger Bilin unterscheiden lassen. Das Bilin ist selbst aber ein so leicht zersetzbarer Stoff, dafs er sich nicht rein darstellen läfst, indem schon seine Auflösung beim Abdampfen sauer wird und hierbei in die angeführten Producte zerfällt. Eben so wenig lassen sich Cholinsäure und Fellinsäure rein darstellen, denn sie besitzen so ähnliche Reactionen, dafs keine rationelle Trennungsmethode existirt, noch sich ein Kennzeichen angeben läfst, wodurch man sich von der Reinheit derselben überzeugen kann.

Es läfst sich wohl mit Gewifsheit annehmen, dafs die Galle aller Säugethiere bei dem Verdauungsprocefs eine ähnliche Rolle spielt, und dafs sie mithin eine ähnliche Constitution besitzen mufs. Die Gallensäure bietet nun durch ihre Löslichkeit in Wasser Schwierigkeiten bei der Untersuchung dar, die sich vielleicht bei einer anderen Galle beseitigen liefsen.

Es war durch die Untersuchung Thenard's*) bekannt, dafs die Schweinegalle von Essigsäure gefällt wird und derselbe nahm daher an, dafs sie hauptsächlich aus Gallenharz (Choloïdinsäure) bestehe. In neuerer Zeit hat sich Gorup-Besanez**) mit der Untersuchung der Schweinegalle beschäftigt und kam dabei zu dem Resultate, dafs die Säure der Schweinegalle Choloïdinsäure ist, indem sie dieselben Reactionen besafs und bei einer Elementaranalyse gleiche procentische Zusammensetzung zeigte.

---

*) Mémoire de Phys. et de Chim. de la Société d'Arcueil T. I p. 23.

**) Diese Annal. Bd. LIX S. 156.

Diese interessante Thatsache, dafs eine schwefel- und stickstofffreie Galle existirt, bedurfte indessen noch einer weiteren Bestätigung, und wir haben uns daher, hierzu veranlafst durch Hrn. Prof. v. Liebig mit der Untersuchung der Schweinegalle beschäftigt.

Die Galle von Schweinen ist eine mehr oder weniger fadenziehende Flüssigkeit von bräunlicher oder gelber Farbe, sie besitzt einen anfangs schwach süfsen, dann aber stark bitteren Geschmack. Sie hat eine *sehr schwache* alkalische Reaction, die bei einigermafsen stark tingirtem Papier nicht zu bemerken ist; erwärmt man die Galle mit Lackmuspapier, so wird dasselbe vollständig entfärbt. Destillirt man die Galle im Chlorcalciumbade bei 105°, so geht eine schwach milchig gefärbte Flüssigkeit von widerlichem Geruch über. Das Destillat reagirt alkalisch, es enthält Ammoniak und eine flüchtige fette Substanz in geringer Menge. Durch Schütteln mit Aether läfst sich letztere wegnehmen, und nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine geringe Menge davon zurück, die einen widerlichen Geruch nach Schweinen besitzt. Die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und abgedampft, dann in Alkohol gelöst, giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag von Platinsalmiak.

Dampft man die Galle im Wasserbade ab, so bleibt ein zäher Rückstand, der sich nur schwierig vollständig trocknen läfst. Es bildet sich stets eine Haut, welche die Verdunstung hindert, und bei gröfseren Mengen gelingt es nur durch fortwährendes Umrühren, diesen Rückstand so zu trocknen, dafs er nach dem Erkalten vollkommen fest wird und pulverisirbar ist.

Bei einem quantitativen Versuch wurde der Rückstand so lange im Wasserbade getrocknet, als er noch an Gewicht abnahm.

41,960 Grm. Galle gaben 4,887 Grm. Rückstand = 11,8 pC.
82,795 „ „ „ 8,788 „ „ = 10,6 „

Der mittlere Wassergehalt der Galle beträgt hiernach 88,8 pC., ist demnach geringer wie der der Ochsengalle, der 92—93 beträgt.

Der im Wasserbade getrocknete Rückstand wurde pulverisirt und in einem Kolben längere Zeit mit absolutem Alkohol digerirt und der Rückstand damit ausgewaschen. Bei einem quantitativen Versuch wurde dabei von 82,795 Grm. Galle 0,473 Grm. Rückstand = 0,56 pC. erhalten, der zum gröfsten Theil aus coagulirtem Schleim bestand.

Die alkoholische, gelblichbraun gefärbte Lösung wurde im Wasserbade concentrirt und dann längere Zeit in möglichst starker Kälte — meist unter 0° — stehen gelassen, wobei der gröfste Theil des Kochsalzes in farblosen Würfeln auskrystallisirte. Die von den Krystallen getrennte Lösung wurde nun längere Zeit mit Blutkohle in gelinder Wärme digerirt, dann filtrirt und mit Aether versetzt, wodurch eine harzartige Masse gefällt wurde, die sich an die Wände des Gefäfses in Klumpen ansetzte. Man fährt mit dem Zusatz von Aether fort, so lange noch eine Trübung erfolgt, läfst dann die Flüssigkeit sich klären, giefst sie ab und behandelt den Rückstand mehrmals mit Aether, um die Fette und das Cholsterin zu entfernen. Man vereinigt den Aether mit der abgegossenen Mischung von Alkohol und Aether, destillirt im Wasserbade den Aether und den gröfsten Theil des Alkohols ab, worauf der Rückstand bei längerem Stehen an der Luft Krystalle von Cholsterin absetzt, die durch abermaliges Umkrystallisiren vollkommen weifs erhalten werden. Der Alkohol enthält dann die Fette der Galle und einen Stoff gelöst, der mit dem durch Aether abgeschiedenen identisch ist. Löst man denselben nochmals in wenig Alkohol und versetzt mit Aether, so wird derselbe zum gröfsten Theil gefällt und es bleiben hauptsächlich talgsaures und ölsaures Glycerin in Lösung.

Der durch Aether abgeschiedene Stoff bildet eine gelblich gefärbte Masse und besteht hauptsächlich aus dem Natronsalz

einer organischen Säure, die wir Hyocholinsäure *) nennen. Er enthält aufserdem wechselnde Mengen von Kochsalz und Farbstoff. Wir lösten ihn zum zweitenmal in absolutem Alkohol in der Kälte auf, digerirten mit Blutkohle und fällten durch Aether, wodurch er sowohl von Kochsalz, wie auch von Farbstoff zum gröfsten Theil befreit wird. Der Aether behält stets einen Theil des gelben Farbstoffs in Lösung, doch gelang es nie, denselben hierdurch vollständig zu entfernen. Bei einem quantitativen Versuch, wobei die alkoholische Lösung des trockenen Rückstandes, ohne sie zu entfärben, einmal mit Aether gefällt wurde, erhielten wir von 82,795 Grm. Galle 6,570 Grm. Niederschlag (bei 100° getrocknet), d. i. 7,9 pC. der frischen Galle, oder 74,8 pC. des trockenen Gallenrückstandes. Diefs ist demnach der Hauptbestandtheil der Schweinegalle, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

In Alkohol unlöslicher Rückstand, hauptsächlich Gallenblasenschleim	5,3 pC.
Durch Aether fällbarer Theil, hyocholinsaures Natron	74,8 „
Fette, Cholesterin und etwas hyocholinsaures Natron	19,9 „

Der so durch Aether gefällte Theil wurde im Wasserbade und dann im Luftbade bei 110° getrocknet. Er schmilzt dabei anfangs, wird dann nach und nach fest, bläht sich durch entweichende Alkoholdämpfe auf und läfst sich nun leicht pulverisiren. Das Pulver backt, wenn der Alkohol zum gröfsten Theil entfernt ist, auch bei 110° nicht zusammen. Es ist ziemlich weifs, nur etwas gelblich gefärbt, wird an der Luft nicht feucht, löst sich in Wasser und Alkohol vollständig auf. Die Lösungen reagiren meistens schwach sauer, besitzen einen anfangs schwach süfsen, dann sehr bitteren Geschmack. Die wässerige Lösung

*) Von ὗς, ὑός Schwein, und χολή Galle.

wird durch verdünnte organische Säuren, Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure etc., sowie durch Mineralsäuren gefällt; es entsteht ein harzartig zusammenklebender, gelblicher oder weifser Niederschlag von Hyocholinsäure; bei sehr verdünnten Lösungen trübt sich das Wasser milchig und geht so durch die Filter. Der Niederschlag schmilzt in der kochenden Flüssigkeit, wird durch stärkere Salpetersäure oder Schwefelsäure gelöst. In Alkohol löst er sich leicht auf und wird daraus durch Wasser gefällt, wobei ein Theil suspendirt bleibt und die Flüssigkeit milchig trübt. Dieser Niederschlag wurde in mehrmals erneutem Wasser geschmolzen und darin vertheilt, worauf er nur noch geringe Spuren von Asche hinterläfst.

Die alkoholische Lösung reagirt sauer, sowie auch der Niederschlag selbst beim Befeuchten mit Wasser, worin er nicht ganz unlöslich ist. Es bleibt nach der Fällung mit Säuren nur ein geringer Theil der in der gereinigten Galle enthaltenen organischen Substanz zurück; beim Abdampfen erhält man hauptsächlich das Natronsalz der Säure, die man zur Fällung anwandte, gemengt mit etwas Kali und Ammoniaksalz.

Eine wässerige Auflösung der von Fett und Schleim befreiten Galle zeigte ferner folgende Reactionen.

Mit Chlorcalcium entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der beim Kochen mit vielem Wasser sich löst und beim Erkalten theilweise wieder erscheint.

Auf dieselbe Art verhält sich eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia und von Chlorbarium.

Mit Eisenchlorid gelblich-weifse Flocken, die beim Kochen rothbraun werden.

Mit Kupferoxydsalzen ein bläulich-weifser Niederschlag.

Mit Sublimatlösung ein weifser Niederschlag.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen flockig sich absetzt.

Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ein flockiger, weifser

Niederschlag, der beim Kochen nicht zusammenbackt; nach der Fällung reagirt die Flüssigkeit sauer und auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein neuer Niederschlag; ein Theil des Bleisalzes bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Mit Zinkchlorid und schwefelsaurem Manganoxydul weifse flockige Niederschläge.

Mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifser gallertartiger Niederschlag, der sich ohne Bräunung so lange in der Flüssigkeit kochen läfst, als noch kein Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd vorhanden ist.

Eine mäfsig concentrirte alkoholische Lösung des Hauptbestandtheils der Galle giebt mit allen vorhergehenden Reagentien keine Fällung.

Setzt man tropfenweise eine concentrirte Lösung eines Alkalisalzes, sey es von Kali, Natron oder Ammoniak mit irgend einer Säure, Kohlensäure, Schwefelsäure etc. oder auch kaustisches Kali oder Natron zu einer ziemlich concentrirten Lösung des Hauptbestandtheils der Schweinegalle, oder zu der Galle selbst, so erzeugt im Anfange jeder Tropfen eine Trübung, die beim Vermischen mit der übrigen Lösung wieder verschwindet. Fährt man mit dem Zusatz fort, so findet das Wiederauflösen nicht mehr Statt und man erhält einen farblosen flockigen Niederschlag. Der in der Galle vorhandene Farbstoff bleibt gelöst und der Niederschlag erscheint nach dem Auswaschen mit der zur Fällung angewandten Lösung vollkommen farblos.

Verfährt man dagegen umgekehrt und setzt die Gallenlösung tropfenweise zu der Lösung des Alkalisalzes, so verursacht schon der erste Tropfen einen bleibenden Niederschlag. Die Niederschläge, die durch Kali oder Natronsalze bewirkt werden, zeigen unter dem Mikroscop keine Spur von Krystallisation, dagegen besteht die durch Ammoniaksalze bewirkte Fällung aus mikroscopischen Nadeln. Der Niederschlag enthält stets das zur Fällung angewandte Alkali; beim Kochen der Flüssigkeit löst

er sich meistens vollständig auf und fällt beim Erkalten in Flocken nieder.

Dieses Verhalten läfst sich auf die einfachste Art erklären. Die hyocholinsauren Salze verhalten sich vielen Seifen ähnlich, sie sind nämlich in Wasser leicht löslich, dagegen nur sehr schwer in den Auflösungen von Alkalisalzen, oder in Lösungen der Alkalihydrate; auf Zusatz eines Alkalisalzes entsteht defshalb in der concentrirten Lösung eine Fällung, die so lange beim Umschütteln wieder verschwindet, bis die Lösung eine hinreichende Menge des Alkalisalzes enthält, worauf sich hauptsächlich das Salz der Basis abscheidet, die in der gröfsten Menge vorhanden ist, d. h. das Salz des zur Fällung angewandten Alkalis. Das auf diese Art aus der Galle durch Fällen mit Salmiaklösung dargestellte Ammoniaksalz enthielt nur Spuren von Asche.

Zusammensetzung der Schweinegalle.

Die durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Galle ergab nach dem Trocknen bei 110 — 120° C. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgende Resultate :

I. 0,5408 Grm. Substanz gaben 1,2725 Grm. Kohlensäure und 0,4265 Grm. Wasser.

II. 0,5488 Grm. Substanz einer anderen Bereitung gaben 1,2970 Grm. Kohlensäure und 0,4320 Grm. Wasser.

III. 0,4018 Grm. Substanz gaben 0,9525 Grm. Kohlensäure und 0,3168 Grm. Wasser.

Ferner hinterliefsen beim Verbrennen im Platintiegel 1,042 Grm. Substanz 0,1190 Grm. Asche = 11,4 pC.

1,0540 Grm. Substanz hinterliefsen 0,1225 Grm. = 11,66 pC. Asche.

Die Asche bestand gröfstentheils aus kohlensaurem Natron, doch enthielt sie noch geringe Mengen von anderen Substanzen, namentlich Chlornatrium. Aufserdem aber noch Spuren von

phosphorsaurem Kalk, Magnesia, Mangan und etwas Kali, sowie Schwefelsäure.

Da indessen bei dem Einäschern leicht ein Theil des Kochsalzes sich verflüchtigt haben konnte, so bestimmten wir dasselbe dadurch, dafs wir die Galle mit Weingeist lösten, mit etwas Salpetersäure versetzten und dann eine Silberlösung zufügten. Die Substanz, die zur Analyse Nr. III diente, gab von 0,6865 Grm. 0,009 Grm. Chlorsilber = 0,45 pC. Chlornatrium. Bei einer anderen Darstellung wurde von 1,054 Grm. Substanz 0,0110 Grm. Chlorsilber = 0,48 pC. Chlornatrium erhalten. Die Substanz, die zur Analyse Nr. I diente, gab von 1,5021 Grm. 0,0555 Grm. Chlorsilber = 1,5 pC. Chlornatrium.

Der Schwefelgehalt der so dargestellten Schweinegalle ist äufserst gering; 0,750 Grm. Substanz gaben, mit Kali und Salpeter verbrannt, 0,024 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,47 pC. Schwefel. Dieser Schwefel ist indessen nur in der Form von Schwefelsäure in der durch Aether erhaltenen Fällung enthalten, und nicht als wesentlicher Bestandtheil der organischen Substanz, wie in der Ochsengalle. Versetzt man nämlich eine alkoholische Lösung der Galle mit Chlorbarium, so entsteht eine geringe Trübung, die auf Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet und durch schwefelsauren Baryt bedingt ist.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Galle wandten wir die Methode von Varrentrapp und Will an. Es läfst sich indessen bei der Analyse so kohlereicher Substanzen nicht vermeiden, dafs die Salzsäure durch braune Oele gefärbt und getrübt wird; bei dem Abdampfen reduciren diese einen Theil des zugesetzten Platinchlorids, der erhaltene Platinsalmiak ist mifsfarbig, und bei der Berechnung des Stickstoffs aus dem Platin findet man stets einen Ueberschufs, der selbst ½ pC. übersteigen kann. Bei den späteren Analysen haben wir diefs durch Filtriren der Salzsäure durch ein kleines genäfstes

Filter und einmaliges Aufkochen des Filtrats gröfstentheils vermieden, indem beinahe alles Oel auf dem Filter zurückbleibt.

0,5630 Grm. Substanz gaben 0,1356 Grm. Platin.

0,6960 „ „ „ 0,1577 „ „

Diese Resultate sind in dem folgenden zusammengestellt :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	64,17	64,45	64,65
Wasserstoff	8,76	8,75	8,76
Stickstoff	3,21	3,42	„
Sauerstoff	„	„	„
Asche	11,66	11,4	„

Da indessen die Asche noch Kochsalz und schwefelsaure Salze, sowie etwas Kali enthält, so läfst sie sich nicht als kohlensaures Natron, obgleich diefs der Hauptbestandtheil ist, berechnen. Zieht man aber den Kochsalzgehalt (1,5 pC. bei I und 0,5 pC. bei II) ab und berechnet die übrigen Elemente auf 100 Theile, so erhält man *annähernd* für die Zusammensetzung dieser Galle :

Kohlenstoff	65,1
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	3,3
Sauerstoff	16,6
Natron	6,1
	100,0.

Aus dem Vorhergehenden geht wohl zur Genüge hervor, dafs aufser Schleim, Fett, Cholesterin, Farbstoff und anorganischen Salzen, die Schweinegalle das Natronsalz einer organischen Säure ist, und wir beschäftigten uns zunächst damit, die Formel dieser Säure festzustellen.

Da sich die Galle weder durch Thierkohle, noch durch theilweises Fällen mit Aether vollständig entfärben liefs und ein Gemenge von Natronsalz mit Kali- und Ammoniaksalz ist, so wandten wir zur Darstellung des hyocholinsauren Natrons das folgende Verfahren an.

Hyocholinsaures Natron. — Die frische Galle wurde mit Glaubersalz und wenig Wasser versetzt und längere Zeit damit digerirt; das Glaubersalz löste sich allmälig auf und zugleich schied sich hyocholinsaures Natron, nebst etwas gelbem Farbstoff und Schleim aus. Die erkaltete und vollständig mit Glaubersalz gesättigte Lösung wurde filtrirt und längere Zeit mit Glaubersalzlösung ausgewaschen. Das Filtriren geht hierbei nur sehr langsam von Statten, indem der Schleim die Poren des Papiers verstopft und man mufs von Zeit zu Zeit das Ganze auf ein neues Filter bringen oder durch Absetzen auswaschen. Der Rückstand auf dem Filter wurde bei 100° getrocknet und darauf mit absolutem Alkohol behandelt, worin sich das hyocholinsaure Natron löste. Die nun sehr schwach gefärbte Lösung wurde mit etwas Blutkohle vollständig entfärbt, hierauf durch Aether gefällt und damit ausgewaschen. Der vollkommen weifse Absatz liefs sich nach dem Trocknen bei 100° leicht pulverisiren und besafs folgende Eigenschaften.

Es war ein schneeweifses Pulver, das an der Luft nicht feucht wurde. In wenig Alkohol gelöst und auf einem Uhrglas verdunstet, hinterblieb es als ein farbloser Firnifs. Es hat einen äufserst bittern Geschmack, ohne den geringsten süfsen Beigeschmack; dieser Geschmack hielt selbst nach dem Kosten geringer Mengen oft einen halben Tag lang an. Es löste sich leicht in Wasser und in Alkohol, die Lösungen besafsen keine Reaction und gaben mit den Reagentien die früher erwähnten Niederschläge. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, brennt mit leuchtender rufsender Flamme und hinterläfst eine ziemlich schwierig weifszubrennende Asche. Diese Asche ist vollkommen chlorfrei und enthält nur eine äufserst geringe Spur von Schwefelsäure.

Die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch einen Strom von Kohlensäure nicht getrübt.

Nach dem Trocknen bei 110° gab dieses Salz aus drei verschiedenen Bereitungen mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

I. 0,4623 Grm. Substanz 1,1090 Grm. Kohlensäure und 0,3705 Grm. Wasser.

II. 0,3180 Grm. Substanz 0,7645 Grm. Kohlensäure und 0,2570 Grm. Wasser.

III. 0,3860 Grm. Substanz 0,9255 Grm. Kohlensäure und 0,3140 Grm. Wasser.

IV. 0,4105 Grm. Substanz 0,9900 Grm. Kohlensäure und 0,3330 Grm. Wasser.

V. 1,0325 Grm. Substanz hinterliefsen ferner beim Einäschern 0,1084 Grm. kohlensaures Natron = 6,14 pC. Natron.

VI. 0,4497 Grm. hinterliefsen 0,0473 Grm. Asche = 6,15 pC. Natron.

VII. 0,692 Grm. gaben 0,333 Grm. Platinsalmiak = 3,02 pC. Stickstoff, und dieser gab 0,1465 Grm. Platin = 3,01 pC. Stickstoff.

Endlich gab ein Natronsalz, das durch Auflösen der Säure in kohlensaurem Natron, Abdampfen, Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen durch Aether dargestellt war; von

VIII. 0,4755 Grm. Substanz 0,0510 Grm. Asche = 6,27 pC. Natron.

Es berechnet sich aus diesen Analysen die Formel:

$$C_{54}\ H_{43}\ N\ O_{10} + NaO,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Aeq.		berechnet	gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	VIII.
Kohlenstoff	54	324	65,85	65,43	65,57	65,40	65,77	»
Wasserstoff	43	43	8,74	8,90	8,98	9,03	9,01	»
Stickstoff	1	14	2,84	3,01	»	»	»	»
Sauerstoff	10	80	16,27	»	»	»	»	»
Natron	1	31	6,30	6,15	6,14	»	»	6,27
		492	100,00.					

Dieses Salz ist in einer concentrirten Glaubersalzlösung nicht ganz unlöslich. Bei einem quantitativen, nach obiger Methode ausgeführten Versuch wurde von 56,12 Grm. frischer Galle 2,925 Grm. = 5,2 pC. reines hyocholinsaures Natron erhalten. Da dieselbe Galle 7,9 pC. in absolutem Alkohol lösliche und durch Aether fällbare Theile enthielt, so mufsten 2,7 pC. gelöst geblieben seyn, die indessen zum Theil aus Farbstoff und Kochsalz bestehen.

Dampft man eine bei gewöhnlicher Temperatur mit Glaubersalz gesättigte Galle ab, nachdem man durch Filtration das ausgeschiedene hyocholinsaure Natron getrennt hat, so bildet sich, wenn die Lösung auf weniger als die Hälfte reducirt ist, eine stark braun gefärbte Haut, und bei fortgesetztem Abdampfen scheidet sich beinahe sämmtliches hyocholinsaures Natron, vermengt mit dem Farbstoff und Fetten, aus, so dafs die kochend concentrirte Glaubersalzlösung nur schwach gefärbt und beinahe frei von organischen Substanzen ist.

Hyocholinsaures Kali. — Dieses Salz, das in der Schweinegalle ebenfalls in geringer Menge enthalten ist, haben wir auf folgende Weise rein dargestellt. Die durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Natronsalze geschiedene Hyocholinsäure wurde in schwacher Kalilauge gelöst, die Lösung hierauf mit schwefelsaurem Kali versetzt und erwärmt, worauf sich beim Erkalten das Kalisalz in Flocken ausschied, gemengt mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Kali. Das mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali gewaschene Salz wurde bei 100° getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Auch stellten wir dasselbe durch Auflösen der Säure in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali, Eindampfen, Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether dar.

Das so dargestellte Salz bildet eine weifse amorphe Masse, die, so lange sie noch Wasser oder Alkohol enthält, im Wasserbade schmilzt, dann sich aufbläht und nach dem Trocknen

und Erkalten gepulvert werden kann, ohne auch bei 190° wieder zusammenzubacken. Der Geschmack ist derselbe wie der des Natronsalzes, sowie auch die übrigen Eigenschaften.

0,2480 Grm. Substanz gaben 0,5796 Grm. Kohlensäure und 0,1955 Grm. Wasser.

0,3800 Grm. Substanz gaben 0,8863 Grm. Kohlensäure und 0,2944 Grm. Wasser.

0,712 Grm. Substanz gaben 0,140 Grm. Salpeter = 9,22 pC. Kali.

Diese Bestimmungen geben in Procenten:

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	54	324	63,76	63,73	63,61
Wasserstoff	43	43	8,46	8,75	8,61
Stickstoff	1	14	„	„	„
Sauerstoff	10	80	„	„	„
Kali	1	47,1	9,27	9,22	„
		508,1.			

Weder dieses Kalisalz, noch auch das Natronsalz wurde von uns in Krystallen erhalten, und obgleich wir die verschiedenen Methoden versuchten, nach denen ein Theil der Ochsengalle in krystallinischer Form gewonnen werden kann, so gelang uns doch nicht, die Schweinegalle in ähnlicher Form zu erhalten.

Hyocholinsaures Ammoniak. — Setzt man zu frischer Schweinegalle, oder auch zu hyocholinsaurem Natron, eine concentrirte Lösung irgend eines Ammoniaksalzes, z. B. kohlensaures Ammoniak, Salmiak, Schwefelammonium etc., so fällt ein krystallinisches Pulver nieder, das sich beim Erwärmen wieder löst und beim Erkalten abermals sich abscheidet. Es ist diefs die Ammoniakverbindung der Hyocholinsäure. Sie löst sich in reinem Wasser mit grofser Leichtigkeit auf, ist aber in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen sehr schwer löslich. Auch in

Alkohol ist sie leicht löslich und wird durch Aether daraus gefällt. Die wässerige Lösung verliert beim Kochen Ammoniak, nach und nach trübt sie sich, reagirt dann sauer und setzt ein saures Ammoniaksalz ab. Dasselbe findet Statt, wenn man die durch Aether gefällte Ammoniakverbindung bei 100° trocknet. In diesem Falle löst sich das Salz nicht mehr vollständig in Wasser, reagirt sauer; doch verliert es hierbei das Ammoniak nicht vollständig, und beim Vermischen mit Kali bemerkt man Ammoniakgeruch.

Eine mehrere Tage bei 100° getrocknete Substanz gab 67,22 pC. Kohlenstoff, 9,8 pC. Wasserstoff und 3,9 pC. Stickstoff.

Eine andere, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz gab bei der Analyse :

0,2373 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2055 Grm. Wasser und 0,5755 Grm. Kohlensäure.

0,4835 Grm. gaben 0,1600 Grm. Platin.

Diefs ist in Procenten :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	54	324	66,5	66,1
Wasserstoff	47	47	9,6	9,6
Stickstoff	2	28	5,8	5,1
Sauerstoff	11	88	„	„
		487	100,0.	

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz löste sich vollständig in Wasser und besafs keine saure Reaction.

Hyocholinsaurer Baryt. — Vermischt man Schweinegalle oder eine wässerige Lösung eines der vorhergehenden Salze mit Chlorbarium, so entsteht ein weifser, etwas gelatinöser Niederschlag; derselbe löst sich in geringer Menge in Wasser auf, leichter in warmem, als in kaltem, leicht in Alkohol. Er besitzt obwohl in geringerem Grade, denselben bittern Geschmack wie die vorhergehenden Salze. Beim Erhitzen schmilzt, das

trockene Salz, bläht sich auf und hinterläfst nur äufserst schwierig weifs zu brennenden kohlensauren Baryt.

Nach dem Trocknen bei 110° wurde er mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab :

I. 0,7063 Grm. Substanz 1,5450 Grm. Kohlensäure und 0,5112 Grm. Wasser.

II. 0,8235 Grm. Substanz 1,8045 Grm. Kohlensäure und 0,6000 Grm. Wasser.

III. 1,3955 Grm. gaben, geglüht und dann mit Schwefelsäure befeuchtet, 0,2995 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 1,1150 Grm. gaben 0,2236 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,9358 „ „ 0,1995 „ „ „

Diese Bestimmungen geben in Procenten :

	Aeq.	berechnet		gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	54	324	60,29	59,66	59,76	„	„	„
Wasserstoff	43	43	7,99	8,04	8,09	„	„	„
Stickstoff	1	14	„	„	„	„	„	„
Sauerstoff	10	80	„	„	„	„	„	„
Baryt	1	76,4	14,21	„	„	14,09	14,05	14,00
		537,4.						

Hyocholinsaurer Kalk. — Löst man die aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällte Galle in Wasser auf und setzt eine verdünnte Chlorcalciumlösung tropfenweise zu, so bildet sich anfangs ein weifser Niederschlag, die Flüssigkeit bleibt gefärbt, und erst die letzten Antheile des Niederschlags verbinden sich mit dem Farbstoff. Gebraucht man daher die Vorsicht, nicht alles auszufällen, so erhält man ein vollkommen weifses Kalksalz. Dasselbe ist etwas leichter als das Barytsalz in Wasser löslich, löst sich leicht in Alkohol und wird durch Wasser theilweise daraus gefällt. Eine kochend gesättigte alkoholische Lösung setzt beim Erkalten einen Theil des Salzes ab.

Die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch einen Strom von Kohlensäure gefällt.

Durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd wurde erhalten :

I. 0,8590 Grm. Substanz gaben 2,0555 Grm. Kohlensäure und 0,6860 Grm. Wasser.

II. 0,5880 Grm. Substanz gaben 1,4295 Grm. Kohlensäure und 0,4700 Grm. Wasser.

III. 0,8840 Grm. hinterliefsen verbrannt 0,0930 Grm. kohlensauren Kalk.

IV. 1,0650 Grm. hinterliefsen verbrannt 0,1105 Grm. kohlensauren Kalk.

V. 0,7857 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,179 Grm. Platin.

Die Bestimmungen gaben demnach :

	Aeq.	berechnet		gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	54	324	66,26	65,56	65,83	»	»	»
Wasserstoff	43	43	8,79	8,78	8,87	»	»	»
Stickstoff	1	14	2,86	»	»	»	»	3,24
Sauerstoff	10	80	16,37	»	»	»	»	»
Kalk	1	28	5,72	»	»	5,75	5,81	»
		489	100,00.					

Hyocholinsaures Bleioxyd. — Schweinegalle, oder eine wässerige Lösung von hyocholinsaurem Natron, wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; die filtrirte Flüssigkeit reagirt sauer und Bleiessig oder Ammoniak erzeugen darin einen neuen Niederschlag; ein Theil des Bleisalzes bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Es verhält sich demnach die Schweinegalle gegen Bleisalze vollkommen wie die Ochsengalle. Der ohne Zusatz von Ammoniak ausgeschiedene weifse, etwas gelatinöse Niederschlag wird beim Kochen in der Flüssigkeit flockig, läfst sich leicht auswaschen und zerfällt beim Trocknen in ein zartes Pulver, ohne im geringsten zusammenzukleben. Hyocholinsaures

Bleioxyd ist in Wasser ein wenig löslich, leicht in Alkohol, woraus es durch Aether zum gröfsten Theil gefällt wird. Die alkoholische Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Bei der Analyse zeigte es sich, was die saure Reaction der Flüssigkeit schon andeutete, dafs das Gefällte kein neutrales Salz ist, sondern einen Ueberschufs an Bleioxyd enthält, der indessen auf 1 Atom der Säure weniger als ½ Atom beträgt.

In zwei verschiedenen Darstellungen wurden keine gleichen Bleisalze erhalten, das eine gab 23,1, das andere 24,4 pC. Bleioxyd; das neutrale Salz mufs 19,5 pC. enthalten.

Hyocholinsaures Silberoxyd. — Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von hyocholinsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen diese Beschaffenheit verliert und flockig wird. Im Falle kein Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd vorhanden ist, bleibt der Niederschlag farblos, läfst sich leicht auswaschen und erhält sich auch nach dem Trocknen im Dunkeln vollkommen weifs. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, die kochend gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil in Flocken ab; in Alkohol löst es sich ziemlich leicht.

1,0625 Grm. Substanz hinterliefsen 0,1995 Grm. Silber = 18,78 pC.

0,3785 Grm. Substanz hinterliefsen 0,0698 Grm. Silber = 18,44 pC.

0,3590 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7425 Grm. Kohlensäure und 0,2490 Grm. Wasser.

0,2802 Grm. gaben 0,5740 Grm. Kohlensäure und 0,1900 Grm. Wasser.

Diefs ist in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
Kohlenstoff	54	324	56,15	56,40	55,87
Wasserstoff	43	43	7,45	7,70	7,53
Stickstoff	1	14	"	"	"
Sauerstoff	11	88	"	"	"
Silber	1	108	18,72	18,44	18,78
		577.			

Hyocholinsäure. — Man erhält dieselbe am reinsten durch Fällen einer verdünnten wässerigen Lösung des reinen Natronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser; die anfangs milchig getrübte Flüssigkeit setzt nach längerem Stehen weifse Tropfen ab. Um die Flüssigkeit vollkommen klar zu erhalten, mufs dieselbe mehrere Tage auf dem warmem Sandbade stehen, bis der Alkohol zum gröfsten Theil verdampft ist.

Die Säure bildet eine harzartige, weifse Masse, schmilzt in Wasser und läfst sich dann in seidenglänzende Fäden ziehen. So lange sie noch feucht ist, schmilzt sie bei 100°; beim längeren Stehen im Wasserbade wird sie fest, läfst sich erkaltet leicht pulverisiren und bleibt dann auch bei 120° noch fest. Sie trocknet indessen sehr schwer, so dafs man dieselbe mehrere Tage lang im Wasserbade stehen lassen mufs, bis sie keine Gewichtsabnahme erleidet.

Die Säure ist in Wasser nur wenig löslich, etwas mehr in säurehaltigem; in ziemlich concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure löst sie sich leicht auf; die mit Wasser befeuchtete Säure röthet blaues Lackmuspapier. In Alkohol löst sie sich leicht auf, die Lösung reagirt sauer. In Aether ist sie nicht ganz unlöslich. In wässerigem Ammoniak löst sie sich leicht auf, ebenso in den verdünnten Lösungen von kohlensauren oder kaustischen Alkalien, wobei man der geringen Sättigungscapacität wegen bei kleinen Mengen kein Aufbrausen bemerkt; beim

Erwärmen von einigermaßen bedeutenden Mengen von Säure mit kohlensauren Alkalien entwickeln sich dagegen reichliche Blasen von Kohlensäure. Uebergießt man die gepulverte Säure mit Kalilauge, so löst sie sich nicht auf, nimmt man dann die Kalilauge weg und gießt Wasser zu, so löst sich alles auf.

Mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie die purpurne Färbung wie die übrigen Gallen. Durch Fällen der mit Alkohol und Aether gereinigten Galle mit Salzsäure wurde aus derselben 77,4 pC. Säure erhalten; 1,502 Grm. Galle, oder nach Abzug des Kochsalzes 1,480 Grm., gaben 1,145 Grm. Säure; da nun die Galle 6,3 pC. Natron enthält, so wurden nur 83,3 pC. der Säure erhalten; die übrigen 16,7 pC. blieben in der überschüssigen Salzsäure und dem Waschwasser gelöst.

Es ist ziemlich schwierig, die Säure vollkommen aschenfrei darzustellen, und nur durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Zusatz von wenig Salzsäure und Fällen mit Wasser, gelingt es vollständig.

I. 0,4162 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,0675 Grm. Kohlensäure und 0,3608 Grm. Wasser.

II. 0,4230 Grm. derselben Substanz gaben 1,0885 Grm. Kohlensäure und 0,3736 Grm. Wasser.

III. 0,4860 Grm. von anderer Bereitung gaben 1,2514 Grm. Kohlensäure und 0,4190 Grm. Wasser.

IV. 0,3355 Grm. einer dritten Darstellung gaben 0,8605 Grm. Kohlensäure und 0,2900 Grm. Wasser.

V. 0,6970 Grm. gaben 0,174 Grm. Platin = 3,54 pC. Stickstoff.

Diese Bestimmungen führen bei Berücksichtigung des früher gefundenen Atomgewichts zu der Formel:

$$C_{54} H_{43} N O_{10},$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Aeq.	berechnet		gefunden			
Kohlenstoff	54	324	70,28	69,95	70,18	70,22	69,95
Wasserstoff	43	43	9,33	9,63	9,81	9,57	9,60
Stickstoff	1	14	3,04	3,54	"	"	"
Sauerstoff	10	80	17,35	16,88	"	"	"
		461	100,00	100,00.			

Man sieht hieraus, dafs die Säure wasserfrei ist, d. h. dafs sie an die Stelle des Natrons oder Kalis kein Aequivalent Wasser aufgenommen hat.

Zersetzungsproducte.

Die Hyocholinsäure ist eine durch die verschiedenen Reagentien nur schwierig veränderliche Substanz. So kann man sie lange Zeit mit ziemlich concentrirter Kalilauge kochen, ohne dafs sie eine Veränderung erfährt. Läfst man die Lauge concentriren, so schwimmt das geschmolzene Kalisalz wie eine Seife oben auf, und erst wenn dieselbe nahezu zu Kalihydrat geworden ist, findet eine Entwickelung von Ammoniak Statt. Nach mehrmaliger Wiederholung derselben Operation liefs sich die oben aufschwimmende, braun gefärbte Substanz weder im Ansehen, noch durch Reactionen, von hyocholinsaurem Kali unterscheiden, hatte mithin nur zum geringen Theil eine Aenderung erlitten. Wir haben uns mit dieser Substanz nicht weiter beschäftigt.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, erleidet die Hyocholinsäure keine Veränderung. Ersetzt man das verdunstende Wasser nicht, so färbt sich von dem Rande der Schale aus, wo eine stärkere Hitze Statt findet, die Säure nach und nach violettblau, diese Farbe geht zuletzt in's Purpurne über, so dafs nahezu dieselbe Reaction erscheint, wie bei Zusatz von Zucker. Man mufs hierauf bei der Pettenkofer'schen Reaction auf Zucker wohl Acht haben, und nicht die Substanz über Feuer er-

wärmen, sondern nur durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat zur wässerigen Lösung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Säure unter Entwickelung von schwefliger Säure geschwärzt.

Wir haben die Schweinegalle drei Monate in einem offenen Gefäfse bei einer Temperatur von 15 — 20° sich selbst überlassen. Der sehr bald in Fäulnifs übergehende Schleim erzeugte einen widrigen Ammoniakgeruch. Wie es schien, erlitt die Hyocholinsäure keine Veränderung hierbei; durch Glaubersalz gefällt und mit Alkohol und Aether gereinigt, zeigte das hyocholinsaure Natron keinen Unterschied von dem aus frischer Galle; 0,7585 Substanz gaben 0,0848 kohlensaures Natron = 6,53 pC. Natron.

Kocht man die Säure mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd, so findet keine Veränderung Statt.

Uebergiefst man die Säure oder eins der Salze mit rauchender Salpetersäure, so erwärmt sie sich allmälig und zugleich entwickeln sich rothe Dämpfe. Hält man das Gefäfs dabei kalt, so bemerkt man keine Einwirkung. Läfst man dieselbe aber Statt finden und unterstützt sie zuletzt durch Erwärmen, so wird die Säure ganz aufgelöst. In einer Retorte mit angefügtem Kühlrohr sieht man hierbei Wasser mit öligen Tropfen vermengt übergehen, die theilweise schwerer als die Flüssigkeit sind und zu Boden sinken, theils auf derselben schwimmen. Giefst man die destillirte Säure zurück und setzt so lange neue Säure hinzu, als noch Entwickelung von rothen Dämpfen Statt findet, so erhält man einen gelblich gefärbten Rückstand, der zuweilen zu Krystallen erstarrt, die viel Flüssigkeit zwischen sich einschliefsen. Diese Krystalle bestehen aus Oxalsäure. Giefst man die Flüssigkeit aus der Retorte aus und vermischt sie mit viel Wasser, so trübt sie sich, und es setzt sich eine harzartige Masse ab. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird wieder concentrirt und

giebt dann auf Zusatz von Wasser gewöhnlich keine Trübung mehr. Sie wurde mit Ammoniak gesättigt, wobei sie eine rothe Farbe annahm, weit abgedampft und mit Alkohol vermischt. Hierbei schieden sich bei ruhigem Stehen Krystalle von oxalsaurem Ammoniak ab. Die wässerige Lösung derselben gab mit Gypswasser einen auf Zusatz von Essigsäure nicht verschwindenden Niederschlag. In einer Röhre erhitzt, gaben sie Ammoniak, ein krystallinisches Sublimat und hinterliefsen nur eine Spur von Kohle. Mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und gekocht, entstand ein Niederschlag, aus dem Filtrat schieden sich keine Krystalle von cholsterinsaurem Silberoxyd ab. In einer Röhre erhitzt, gaben sie unter Entwickelung von Ammoniak ein weifses Sublimat und hinterliefsen als Rückstand nur eine Spur von Kohle. Die Krystalle bestanden demnach aus reinem oxalsaurem Ammoniak.

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kalksalze nicht mehr gefällt. Sie schied bei weiterem Verdampfen und Vermischen mit Alkohol Krystalle von salpetersaurem Ammoniak aus. Sie wurde nun durch Chlorcalcium gefällt und lieferte dabei einen rostfarbenen gelatinösen Niederschlag, der mit wässerigem Weingeist ausgewaschen wurde. Das Kalksalz wurde in Wasser gelöst und durch Weingeist wieder gefällt. Es löst sich leicht in kaltem Wasser auf, wird aber beim Kochen daraus gefällt. Mit Säuren versetzt, wird die gelbroth gefärbte Lösung heller, ohne dafs sich etwas ausscheidet, und beim Neutralisiren mit Ammoniak erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Nach wiederholtem Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist wird die Farbe des Niederschlags immer lichter, so dafs zuletzt das bei 100° getrocknete Kalksalz beinah rein weifs erschien. Dabei stieg der Kalkgehalt von 21 auf 22, und zuletzt 24,2 pC.; letzteres Salz gab bei der Analyse 39,7 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC.

Wasserstoff. Es schien unmöglich, auf diese Weise ein reines Salz zu erhalten, und wir stellten daher das Silbersalz dar. Die wässerige Auflösung des Kalksalzes wurde durch salpetersaures Silberoxyd in gelblichen Flocken gefällt; auf Zusatz von salpetersaurem Ammoniak lösten sich dieselben beim Kochen grofsentheils auf und beim Erkalten schied sich das Silbersalz in gelblich gefärbten Massen wieder aus.

Dieses Silbersalz gab nach dem Trocknen bei 100° C. :

0,3815 Grm. Substanz 0,2050 Grm. Silber.

0,2493 Grm. gaben 0,2206 Grm. Kohlensäure und 0,055 Grm. Wasser,

übereinstimmend mit der Formel :

$$C_8 H_4 O_4 + AgO.$$

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	8	48	24,0	24,1
Wasserstoff	4	4	2,0	2,4
Sauerstoff	4	32	16,0	„
Silberoxyd	1	116	58,0	57,7
		200	100,0.	

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Salzes stimmen mit denen des cholsterinsauren Silberoxyds überein, das bekanntlich von Redtenbacher bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Choloïdinsäure und auf Cholsterin erhalten worden ist. Später wurde dieselbe Säure auch durch Oxydation der Cholsäure mittelst Salpetersäure von Schlieper *) erhalten und dieses Auftreten derselben Säure als Zersetzungsproduct so verschiedener Körper, zeigt einen zwischen diesen Gallenbestandtheilen bestehenden merkwürdigen Zusammenhang an. Wir haben später gefunden, dafs diese Säure an der Luft eine Ver-

*) Diese Annal. Bd. LVIII S. 375.

änderung erleidet; das Kalksalz wurde nach zweimonatlichem Stehen an der Luft durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Die Säure besitzt grofse Aehnlichkeit mit Glucinsäure ($C_8 H_5 O_5$, CaO), doch sind wir aufser Stande, uns jetzt weiter mit derselben zu beschäftigen.

Die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff geschiedene Säure blieb beim Verdampfen als gummiartige Masse zurück, die sich nicht trocknen liefs, indem die obere festwerdende Schichte die Verdunstung des eingeschlossenen Wassers hinderte.

Die Hyocholinsäure liefert demnach bei der Oxydation durch Salpetersäure nahezu dieselben Producte wie die Choloïdinsäure; nur konnten wir nie einen krystallinischen Körper erhalten, der mit der Choloïdansäure Redtenbacher's die geringste Aehnlichkeit zeigte. Dieser Körper fehlt bei den Oxydationsproducten der Hyocholinsäure gänzlich.

Das bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Hyocholinsäure übergegangene Destillat wurde theilweise mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann einer neuen Rectification unterworfen. Es gingen hierbei mit dem Wasser zu Anfang Oeltropfen über, die theils in demselben zu Boden sanken, theils auf der Oberfläche schwammen. Das Destillat besafs einen Schwindel und Kopfweh erregenden Geruch, namentlich die schweren Oeltropfen im höchsten Grade. Das später übergehende Wasser roch nach flüchtigen Fettsäuren und auf demselben schwammen geringe Mengen einer festen Substanz, die, wie es schien Benzoësäure war. Indessen waren die erhaltenen Producte in zu geringer Menge vorhanden, um eine vollständige Scheidung und Analyse zuzulassen und wir müssen uns daher begnügen, die Aehnlichkeit zu zeigen, die zwischen den von uns erhaltenen Körpern besteht, und den von Redtenbacher *) bei der Ein-

*) Diese Annalen Bd. LVII S. 145.

wirkung der Salpetersäure auf Choloidinsäure so genau untersuchten Producten.

Das schwere, in Wasser zu Boden sinkende Oel wurde mit Wasser abgewaschen und mit ein wenig Kali versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit gelbe Krystalle abschieden. Der Geruch verschwand hierbei beinahe gänzlich; die Krystalle zeigten, soweit die geringe Menge die Bestimmung zuliefs, grofse Aehnlichkeit mit nitrocholsaurem Kali.

Die auf der Oberfläche des Destillats schwimmende Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften der flüchtigen Fettsäuren, von denen noch ein Theil in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöst war.

Durch Schütteln mit Aether entzogen wir dieselben dem Wasser und vereinigten sie nach dem Abdestilliren des Aethers mit der abgenommenen Oelschichte. Ihre Menge gestattete nicht eine Trennung durch Krystallisation der Barytsalze, und wir haben es für genügend erachtet, durch eine Analyse des Gemenges nachzuweisen, dafs in der That Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichen Aequivalenten vorhanden sind, weil es durch die schönen Untersuchungen Redtenbacher's bewiesen ist, dafs diese Säuren stets zugleich sich bilden, indem das bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Choloïdinsäure *) und auf Oelsäure **) entstehende flüchtige Oel sämmtliche Säuren von der Formel : $(CH)_n\ O_4$, deren Siedepunct unter 300° C. enthält.

Bei der Verbrennung haben wir auf 0,586 Grm. Kohlensäure 0,2410 Grm. Wasser, oder auf 267 Wasserstoff 1598 Kohlenstoff erhalten, auf 1 Aeq. Kohlenstoff demnach 1,005 Aeq. Wasserstoff.

---

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 145.

**) Ebendaselbst Bd. LIX S. 41.

Bringt man ein Auflösung von sauren chromsaurem Kali zu einer Lösung von Hyocholinsäure in Schwefelsäure, so findet eine beträchtliche Einwirkung Statt, die man zuletzt durch Anwendung von Wärme unterstützt. Das Destillat besitzt einen höchst unangenehmen Geruch; auf demselben schwimmen fettartige Körper, die sich als Gemenge der flüchtigen Fettsäuren zeigen; das Wasser enthält ziemlich viel Blausäure.

Wir haben im Vorhergehenden angeführt, dafs Gorup-Besanez von der in der Schweinegalle enthaltenen Säure angiebt, dafs sie sich *vollkommen wie Choloïdinsäure* verhalte. Diefs ist indessen nicht ganz richtig, denn wenn beide auch in ihren physikalischen und manchen chemischen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit zeigen, so weichen sie doch in verschiedener Hinsicht von einander ab. Die Lösung der Choloïdinsäure in Alkalien wird zwar, wie die hyocholinsauren Alkalien, durch Kali oder Natronlauge, oder durch Lösungen von kohlensauren Alkalien gefällt, dagegen geschieht dieses nicht beim Vermischen mit den Lösungen von schwefelsauren Salzen oder Chlormetallen, und wir glauben, dafs durch die Fällung der hyocholinsauren Alkalien mit Salmiaklösung dieselben leicht von den meisten anderen Substanzen unterschieden und getrennt werden können.

Wir können endlich nicht umhin zu bemerken, dafs durch unsere Untersuchung die ältere Ansicht von der seifenartigen Natur der Gallen eine neue Stütze erhalten hat, indem wenigstens der Hauptbestandtheil der *Schweinegalle*, ein Gemenge von Natron, Kali und Ammoniaksalz einer Säure ist, die sich in gewisser Beziehung den Fetten sehr nähert.

Die Hyocholinsäure unterscheidet sich von der Gallensäure hauptsächlich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dafs ihre Salze mit den alkalischen Erden und den schweren Metalloxyden sämmtlich unlöslich oder schwerlöslich in Wasser sind. In ihrer Zusammensetzung sind beide wesentlich ver-

schieden, und namentlich weicht die Hyocholinsäure von der Gallensäure durch den fehlenden Schwefelgehalt ab. Sie kann daher auch bei ihrer Zersetzung kein Taurin liefern, und wir haben uns durch Versuche überzeugt, dafs Taurin kein Bestandtheil der Schweinegalle ist. Die durch Essigsäure gefällte frische Galle wurde abgedampft und mit Weingeist ausgezogen, wobei sich der Rückstand bis auf geringe Mengen von schwefelsauren Salzen und Kochsalz auflöste. Die abgeschiedene Hyocholinsäure kochten wir mit Salzsäure lange Zeit, dampften die wässerige, braun gefärbte Lösung ein und überliefsen die Flüssigkeit nach Abscheidung des Harzes auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung, wobei wenige Krystalle von Kochsalz, die die harzartige Säure bei ihrer Fällung niedergerissen hatte, sich zeigten, ohne eine Spur der so leicht zu unterscheidenden Taurinkrystalle.

Beim Zusammentreffen der Galle mit dem sauren Speisebrei in dem Darmkanal, mufs jedenfalls eine Ausscheidung von Hyocholinsäure erfolgen, wodurch die saure Reaction des Speisebreis aufgehoben wird. Letzteres findet bekanntlich auch bei den Wiederkäuern Statt, obgleich die Ochsengalle für sich durch verdünnte Säure nicht gefällt wird.

Auch haben wir uns überzeugt, dafs in der That eine Lösung von hyocholinsaurem Natron durch den sauren Magensaft eines Hundes gefällt wird.

Für das Studium des Verdauungsprocesses möchte hiernach die genaue Untersuchung desselben bei dem Schweine besonders lehrreich sein.

Ueber eine neue Methode der Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf Schiefsbaumwolle;

von *Walter Crum.*

Bei der Analyse der Schiefsbaumwolle habe ich die folgende Methode in Anwendung gebracht und zur Prüfung ihrer Genauigkeit sie zuerst beim Salpeter, einem Körper von bekannter Zusammensetzung und leichter Reindarstellung versucht.

Salpetersäure im salpetersauren Kali. — Das angewandte Salz war mehrmals umkrystallisirt und etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden. Eine 8 Zoll lange Glasröhre von 1¼ Zoll Durchmesser wurde mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt. Ein Stück des geschmolzenen Salpeters, von etwa 6 Gran Gewicht, wurde in derselben aufsteigen gelassen und hierauf 50 Gran Wasser. Sobald der Salpeter gelöst war, wurden 125 Gran Schwefelsäure, die frei war von Salpetersäure, zugefügt.

Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber entsteht Stickoxydgas, und gewöhnlich nach zwei Stunden ist, ohne Anwendung von Wärme, alle Salpetersäure in dieses Gas verwandelt. Man mufs von Zeit zu Zeit die Röhre schütteln, was am besten dadurch geschieht, dafs man dem oberen Theil der Röhre einen horizontalen Stofs ertheilt. Man bezeichnet dann die Oberfläche der Schwefelsäure und läfst ¾ Cubikzoll einer frisch gekochten Lösung von Eisenvitriol aufsteigen. Das Gas wird rasch absorbirt, mit Ausnahme eines geringen Theils, welcher mehrere Stunden der Einwirkung ausgesetzt bleiben oder in einer kleineren Röhre mit neuer Lösung

geschüttelt werden mufs. Es wurde keine Correction wegen der Feuchtigkeit angebracht, weil die Mischung von Säure und Wasser, die ich anwende, wie ich mich versichert habe, keine merkliche Tension besitzt. Bei einem Versuch gaben :

5,40 Gran salpetersaures Kali 4,975 Cubikzoll Gas bei 60° Fahr. und 30 Zoll Barom.

Der durch Eisenvitriol nicht absorbirbare Theil betrug : 0,015 Cubikzoll, wonach vorhanden :

4,960 Cubikzoll Stickoxydgas = 1,594 Gran, entsprechend : 2,869 Gran Salpetersäure oder 53,15 pC.

Vier folgende, in gleicher Weise angestellte Versuche gaben :

53,13
53,14
53,73
53,29

Mittel 53,32 pC. Salpetersäure.

Die Rechnung giebt 53,36 pC. Salpetersäure.

Um ferner zu sehen, ob die Gegenwart von organischen Substanzen auf die Bildung des Stickoxyds einwirkt, habe ich den Versuch unter Zufügen von 3 Gran Baumwolle wiederholt, welche zuvor in Schwefelsäure aufgelöst wurde. Ich fand so :

53,24 pC. Salpetersäure.

Andere salpetersaure Salze wurden in gleicher Weise analysirt. Bei pulverförmigen Salzen, welche nur schwierig durch das Quecksilber ohne Verlust zu bringen sind, schneide ich eine 1/4 Zoll dicke Glasröhre in Stücke von 1/2 Zoll Länge und schliefse das eine Ende mittelst Gummi durch ein dünnes Papier. Bei zahlreichen Proben von rohen salpetersauren Salzen kann der Rückstand, der aus Stickstoff besteht, als constante Gröfse angenommen und nach Abzug desselben aus dem abgelesenen Gasvolum der Gehalt an Salpetersäure berechnet werden.

Bereitung der Schiefsbaumwolle. — Die Baumwolle wurde fein gekämmt und hierauf durch Sieden in kaustischer Natronlauge und Eintauchen in Bleichkalklösung gebleicht, dann kam sie nochmals in Natronlauge und zuletzt in schwache Salpetersäure. Zwischen jeder Operation wurde sie mit Wasser gewaschen und darin geschlagen. 10000 Theile hinterliefsen 9 Theile Asche. Sie wurde nun als nahezu reine Holzfaser betrachtet.

Die nach dem Bleichen getrocknete und gekämmte Baumwolle wurde in Mengen von je 10 Gran mehrere Stunden im Wasserbade gelassen und hierauf noch heifs in eine Unze folgender Mischung gebracht :

1 Mafstheil Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht.
3 „ Salpetersäure „ 1,517 „ „ .

Eine Stunde später wurde sie wiederholt mit Wasser gewaschen, bis keine Spur von Säure mehr vorhanden und dann an offener Luft getrocknet. Hierdurch hatten 30 Gran Baumwolle (nach dem Trocknen im Wasserbade 28,32 Gran) an lufttrockener Schiefsbaumwolle gegeben.

51,08 Gran, welche bei fernerem Trocken im Vacuum über Schwefelsäure zu 50,40 Gran wurden. Hiernach gaben :

100 Theile trockene Baumwolle
177,9 „ „ Schiefsbaumwolle.

Die so bereitete Schiefsbaumwolle ist weifser, aber weniger durchsichtig als die gebleichte Baumwolle. Eine geringe Temperaturerhöhung verursacht einen Anfang von Zersetzung, und die Farbe wird mehr oder weniger braun. Sie ist nicht so zähe als Baumwolle.

Die obenerwähnte Gewichtszunahme ist die gröfste, welche ich erhalten konnte, und ich hatte ihre Analyse in der zu beschreibenden Weise schon vollendet, als ich Gründe fand zu glauben, dafs sie noch ungeänderte Baumwolle enthielt. In der

Absicht, diesen Theil noch zu sättigen, wurde sie nochmals eingetaucht und 24 Stunden in derselben Mischung gelassen, ohne dafs sie aber jetzt eine gröfsere Menge von Salpetersäure lieferte.

Durch Eintauchen in Salpetersäure allein und einstündliches Verweilen darin, erhielt ich ein besseres Resultat. Durch diese zweite Operation verlor sie 0,47 pC. Sie war im Aussehen wenig geändert; nach dem Trocknen an freier Luft verlor sie im Vacuum nur noch 0,69 pC. Mit dieser Substanz wurden die folgenden Analysen angestellt.

Aschengehalt. — 16 Gran wurden in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde abgedampft und geglüht; es blieb 0,035 röthliche Asche oder 0,22 pC.

Salpetersäuregehalt. — Ich wandte zur Bestimmung desselben den vorher beschriebenen Apparat an. Etwa 6 Gran Schiefsbaumwolle von bekanntem Wassergehalt wurde zusammengeballt, zwischen den Fingern möglichst durch Drücken von Luft befreit und in der mit Quecksilber gefüllten Röhre aufsteigen gelassen. 125 Gran Schwefelsäure wurden nun zugefügt. Die freiwerdende Salpetersäure erzeugt durch Einwirkung auf das Quecksilber Stickoxydgas. Nach einer Stunde haben sich etwa ³/₄ des Gases entwickelt, worauf man 50 Gran Wasser zufügt. Nach Verlauf einer zweiten Stunde hört die Zunahme an Gas auf. Man läfst noch einige Stunden stehen, liefst dann ab, setzt schwefelsaures Eisenoxydul zu und mifst den Rückstand. Er besteht aus Stickstoff, herrührend von der in der Schiefsbaumwolle enthaltenen Luft und der geringen Menge, die stets zwischen Quecksilber und Glas sich befindet. Der Sauerstoff wird von dem Quecksilber bei seiner Oxydation aufgenommen. Bei einem Versuch gaben :

6,02 Grm. Schiefsbaumwolle = 5,978 Gran nach dem Trocknen im Vacuum, oder 5,964 Gran nach Abzug der Asche

5,513 Cubikzoll Gas, 30 Zoll Barometer, 60° Fahr.,

0,08 Rückstand nach Zusatz von Eisenvitriol,

5,433 Cubikzoll Stickoxyd waren daher vorhanden = 1,746 Gran NO_2 = 3,143 Gran NO_5 oder 52,70 pC.

Ein anderer Versuch ergab 52,68 pC. Salpetersäure.

Die durch einmaliges Eintauchen erhaltene Schiefsbaumwolle lieferte nur 51,42 pC.

Kohlenstoffgehalt der Schiefsbaumwolle. — Da es mir durch Verbrennen mittelst Kupferoxyd nicht gelang, gute Resultate zu erhalten, so wandte ich chromsaures Bleioxyd an. Ich benutzte hierbei einen Apparat, dessen ich mich vor vielen Jahren bei der Analyse des Indigos bedient hatte; er besteht aus einer schwerschmelzbaren Röhre von 8 Zoll Länge und $^3/_8$ Zoll Durchmesser; die entwickelten Gase werden durch eine enge gekrümmte Röhre unter eine mit Quecksilber gesperrte Glocke geleitet.

1 Zoll der Röhre an ihrem geschlossenen Ende wurde mit 8 Gran chlorsaurem Kali, vermengt mit chromsaurem Bleioxyd, gefüllt; dann folgten $4^1/_2$ Zoll chromsaures Bleioxyd, womit 3 Gran Schiefsbaumwolle zu Pulver zerrieben waren und $1^1/_2$ Zoll chromsaures Bleioxyd, das zum Ausspühlen des Mörsers gedient hatte.

Die Substanzen wurden nach und nach mit breitdochtigen Spirituslampen erhitzt. Es geht Kohlensäure über, gemengt mit Stickoxyd und Stickstoff aus dem Apparat, und wenn alle Schiefsbaumwolle verbrannt ist, erhitzt man den Theil der Röhre mit chlorsaurem Kali.

Das freiwerdende Sauerstoffgas vertreibt die Kohlensäure und geht zuletzt selbst in die Glocke, mischt sich daselbst mit Stickoxydgas und verursacht dessen vollständige Absorption durch Quecksilber.

Sauerstoff und Stickstoff sind nun die einzigen mit der Kohlensäure gemengten Gase, und es läfst sich mithin durch

Hinzufügen von ½ Cubikzoll Kalilauge genau die Menge der vorhandenen Kohlensäure bestimmen.

Bei einem Versuch gaben 2,993 Gran Schiefsbaumwolle (nach Abzug von Feuchtigkeit und Asche) :

7,952 Cubikzoll Gas, worin 5,733 Cubikzoll Kohlensäure = 0,739 Gran Kohlenstoff oder
24,69 pC., ein anderer Versuch gab
25,16 »

Mittel 24,92.

Wassergehalt. — Zur Bestimmung des Wassergehalts der Schiefsbaumwolle vermengte ich 10 Gran davon mit zerstofsenem Glas und benutzte die schon beschriebene Verbrennungsröhre, woran ich eine Chlorcalciumröhre und eine Röhre mit schwefelsäurehaltigem Asbest angebracht hatte. Aber ich konnte es nicht dahin hinbringen, dafs das durchgehende Gas wasserfrei war. Ich bediente mich daher einer dünnen Glasröhre von 1½ Fufs Länge, welche so gebogen war, dafs der mittlere Fufs in kaltes Wasser getaucht werden konnte. Das Wasser, was sich bei 65° Fahrenheit condensiren liefs, wurde gesammelt, das Gas aber über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Die letzten Antheile desselben enthielten Cyan, und durch Sauerstoff aus chlorsaurem Kali wurde die Kohle verbrannt, die der Salpetersäure entgangen war.

Nach Beendigung des Versuchs war die Röhre mit grofsen Krystallen von kohlensaurem Ammoniak bekleidet. Sie enthielt nur wenig flüssiges Wasser. Die Krystalle und die Flüssigkeit wurden mit mehr Wasser ausgewaschen, in Salmiak verwandelt, und ich fand so, dafs sie 0,675 Gran NH_3, 2 CO_2 enthielten, dessen Wasserstoff

0,299 Gran Wasser liefert. Aufserdem enthielt die Röhre
2,025 Gran Wasser, und die 22 Cubikzoll Gas, die jedenfalls mit Feuchtigkeit gesättigt waren
0,088 Wasser, im Ganzen

2,412, wovon nach Abzug der Feuchtigkeit der Schiefsbaumwolle
0,160

2,252 Gran übrig bleiben, als Wassergehalt von 9,92 Gran trockener Schiefsbaumwolle; mithin 22,70 pC.

In einem zweiten Versuch, wobei ich das Gas, bevor es über Quecksilber aufgefangen wurde, durch befeuchtete Baumwolle streichen liefs, erhielt ich nur 20,61 pC. Ich ging nicht weiter.

Die Bestimmungen der Salpetersäure und des Kohlenstoffs sind weit besser, und ich ziehe daher vor, das Wasser durch den Verlust zu bestimmen.

Die gereinigte Baumwolle enthält C_{12} H_{10} O_{10}.

Während des Uebergangs in Schiefsbaumwolle bemerkt man keine Anzeichen einer Aenderung des Verhältnisses von Sauerstoff und Wasserstoff. Das nach Abzug der Kohle und der Salpetersäure von der Schiefsbaumwolle Uebrigbleibende mufs daher Wasser seyn.

Die angeführten Versuche geben folgende Zusammensetzung für die Schiefsbaumwolle :

52,69 Salpetersäure,
24,92 Kohlenstoff,
22,39 Wasser als Verlust

100,00.

Diese Zahlen ergeben nahezu das Verhältnifs 12 C, 7 HO, 3 NO_5, welches auf die gefundene Menge Salpetersäure berechnet giebt :

52,69 Salpetersäure,
23,41 Kohlenstoff,
20,49 Wasser

96,59.

Der geringere Gehalt von 3,41 besteht aus 1,51 Kohlenstoff und 1,90 Wasser; diefs ist nahezu das Verhältnifs wie im Lignin.

Schiefsbaumwolle ist wegen der Art der Erzeugung keine Substanz, die im Zustande absoluter Reinheit dargestellt werden kann. Durch verschiedene Verbesserungen in der Bereitung wurde der Ueberschufs von ungeänderter Baumwolle vermindert, und ich hatte keinen Grund, eine vollständige Umwandlung anzunehmen, wenn ich die Schwierigkeit bedachte, mit der einige frühere Stufen der Verbesserung erreicht wurden.

Die analysirte Probe bestand demnach aus:

96,59 Schiefsbaumwolle (C_{12} H_7 O_7, 3 NO_5)
3,41 Holzfaser (C_{12} H_{10} O_{10})

und die reine Schiefsbaumwolle, oder wie ich sie nennen will, *Nitrolignin*, besteht aus:

12 C	24,24		12 C	24,24
7 HO	21,21		7 H	2,36
3 NO_5	54,55		3 N	14,14
	100,00		22 O	59,26
				100,00.

Es ist Lignin, worin 3 At. Wasser durch 3 At. Salpetersäure vertreten sind.

Ueber die Constitution der Cyanursäure;

von *F. Wöhler.*

(Schreiben an J. Liebig.)

Eine Untersuchung über einige cyanursaure Salze, zu der ich im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit veranlaſst wurde, hat mich zu einer Betrachtungsweise der Constitution der Cyanursäure geführt, die von der Deinigen abweicht. Da die empirische Formel der Säure im freien Zustande unzweifelhaft fest steht, so kann sich natürlicherweise unsere Meinungsverschiedenheit nur um die Frage drehen, ob Wasserstoff zur Zusammensetzung der Säure selbst gehört, oder ob aller Wasserstoff darin in Form von vertretbarem Wasser enthalten ist. Du nimmst das Letztere an und betrachtest sie als eine dreibasische Säure, in der Zusammensetzung isomerisch mit der Cyansäure. Nach Deiner Ansicht ist die Formel für die verwitterte Säure $= \dot{H}^3 + C^6 N^3 O^3$.

Ich bin zu der Ueberzeugung gelangt, daſs die verwitterte Säure nur 2 Aeq. vertretbares basisches Wasser enthält, und daſs 1 Aeq. Wasserstoff als solcher zu ihrer Constitution gehört. Sie enthält demnach 4 Aeq. Sauerstoff und sie sättigt 2 Aeq. Basis. Die Formel für die verwitterte Säure, die zugleich die Zusammensetzung ihrer neutralen Salze ausdrückt, ist also $\dot{H}^2 + C^6 N^3 H O^4$.

Diese Annahme gewinnt in meinen Augen noch sehr an Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, daſs diese Zusammensetzung mit der des Harnstoffs und mit der Entstehung der Cyanursäure aus letzterem in einer merkwürdigen Relation steht. Die Formel der wasserfrei gedachten Säure, $C^6 N^3 H O^4$, läſst sich nämlich auflösen in $2\ C^2 N O$ und $C^2 N H O^2$, das heiſst

in 2 At. *Cyansäure* und den Körper, den Berzelius*) Urenoxyd nennt, und von dem er annimmt, dafs er in gepaarter Verbindung mit 1 Aeq. Ammoniak den Harnstoff constituire, — eine Ansicht von der Natur dieses Körpers, die mir unter allen die wahrscheinlichste zu seyn scheint, wie ich überhaupt Berzelius' Ansicht, dafs alle organischen Basen copulirte Ammoniakverbindungen sind, mit voller Ueberzeugung theile. — Ich betrachte also die Cyanursäure als eine gepaarte Cyansäure, die darum stets nicht weniger als 2 At. Basis aufnimmt, weil sie in ihrem Aequivalent 2 At. Cyansäure enthält. Der sogenannte Paarling darin, $C^2 H N O^2$, ist isomerisch mit 1 At. wasserhaltiger Cyansäure $= \dot{H} + C^2 N O$, und mit dem, was wir unlösliche Cyanursäure genannt haben. Aber er ist mit letzterer so wenig identisch, wie mit ersterer.

Ich will nun die Zusammensetzung und das Verhalten einiger cyanursaurer Salze angeben, die zum Theil als Belege für die obige Ansicht dienen sollen. Einige davon sind schon aus dem Handwörterbuch der Chemie bekannt, worin ich sie kurz beschrieben habe.

Silbersalze.

1) *Neutrales*, $\dot{A}g^2 + C^6 N^3 H O^4$. Das nach dieser Formel zusammengesetzte Salz ist ein farbloses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, das sich im Licht nicht schwärzt. Bei 200facher Vergröfserung erkennt man, dafs es aus durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen besteht. Es verliert selbst bei 200° nichts an Gewicht und ändert nicht seine Farbe. Darüber hinaus erhitzt, wird es blafs zimmtbraun, verliert aber auch dann nur einige Tausendtheile an Gewicht. Stärker erhitzt, entwickelt es sehr stark den Geruch nach Cyansäure, wird dann dunkel violett und verglimmt zuletzt zu metallischem Silber.

*) Lehrbuch II. 421. 5te Aufl.

In Wasserstoffgas wird es schon bei 100° zu violettschwarzem Oxydulsalz.

Dieses Salz wird erhalten: a) wenn man frisch gefälltes kohlensaures Silberoxyd in eine siedendheifse Lösung von Cyanursäure einträgt, so dafs von letzterer noch ungesättigt bleibt; b) wenn man eine siedendheifse Lösung von Cyanursäure mit essigsaurem Natron vermischt und das Gemische in eine ebenfalls heifse verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropft, so dafs letzteres noch im Ueberschufs bleibt; beobachtet man diesen Umstand nicht oder verfährt umgekehrt, so mischt sich dem Niederschlag ein unlösliches Natrondoppelsalz bei; c) wenn man eine Auflösung von cyanursaurem Ammoniumoxyd in eine siedende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropft, so dafs von letzterem noch unzersetzt übrig bleibt; d) am sichersten erhält man es rein, wenn man eine heifse Auflösung von essigsaurem Silberoxyd mit einer heifsen Lösung von Cyanursäure vermischt. Es ist dabei gleichgültig, ob die Silberlösung freie Essigsäure enthält, oder nicht, da das cyanursaure Silberoxyd selbst durch concentrirtere Essigsäure nicht aufgelöst oder zersetzt wird. Dagegen wird es selbst durch verdünnte Salpetersäure vollständig zersetzt, daher es nicht aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch freie Cyanursäure gefällt wird.

Die Analysen von diesem Salz, von verschiedener Bereitung, haben für 100 Theile folgende Resultate gegeben:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet nach der obigen Formel
Silber	62,48	63,54	62,56	62,70	62,95
Kohlenstoff	10,62	»	»	»	10,51
Wasserstoff	0,34	»	»	»	0,29.

Das Salz II war bis zu 290° erhitzt und der Silbergehalt als Chlorsilber bestimmt worden; die übrigen waren nur zwischen 100 und 200° erhitzt und der Silbergehalt wurde durch Verbrennung bestimmt. Er fiel auf diese Weise stets etwas zu

niedrig aus, weil hierbei, wie erst zuletzt bemerkt wurde, etwas Silber sich mit den Zersetzungsproducten verflüchtigte, die, wenn man sie condensirte, dadurch schwach violett gefärbt und durch Schwefelammonium geschwärzt wurden.

2) *Ammoniaksilbersalz* ($\dot{A}g^2$ + C^6 N^3 H O^4) + 2 N H^3. Es entsteht, wenn man das vorhergehende mit concentrirtem Ammoniak digerirt. Es löst sich nicht darin auf, ändert aber sein Ansehen. Schon bei 60° fängt diese Verbindung an, Ammoniak zu entwickeln, welches zwischen 200 und 300° vollständig weggeht. Das bei 20° getrocknete Salz gab 57,05 pC. Silber. Nach der obigen Formel mufs es 57,27 geben.

3) *Silberkalisalz*. Das cyanursaure Silberoxyd wird nicht durch kochende Kalilauge zersetzt. Ich hatte gehofft, auf diese Art vielleicht ein Salz mit 3 At. Silberoxyd zu bekommen. Auch scheint wirklich ein Salz mit 3 At. Basis zu entstehen, worin aber $^1/_3$ der Basis Kali ist. Das Salz nimmt nämlich Kali auf, welches nicht ausgewaschen werden kann. Das kalihaltige Salz schmilzt während seiner Zersetzung, kocht und hinterläfst ein Gemenge von Silber und kohlensaurem und cyansaurem Kali. Es gab fast 60 pC. Silber, statt 55, wenn es 2 At. Silberoxyd und 1 At. Kali enthalten hätte. Es enthielt aber offenbar noch unverändertes Silbersalz eingemengt, welches, weil es aus Krystallen besteht, sich nur schwer vollständig in das kalihaltige umändern mag.

4) *Dreibasisches Silbersalz*. In Betreff dieses Salzes habe ich Folgendes beobachtet: Nach Deiner Vorschrift wurde eine heifse Lösung von Cyanursäure mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt und, sobald sie zum Sieden gebracht war, allmälig salpetersaures Silberoxyd hinzugetropft. Es entstand ein reichlicher pulveriger Niederschlag, der noch $^1/_4$ Stunde lang mit der ammoniakalischen Flüssigkeit gekocht wurde. Diese wurde dann siedendheifs abfiltrirt und der Niederschlag mit heifsem Wasser ausgewaschen.

Bei 200facher Vergröfserung sieht man, dafs er aus sehr kleinen, kurzen Prismen besteht und homogen ist. Mit Kali übergossen, entwickelt er Ammoniak, eben so beim Erhitzen für sich. Zuletzt wird er dabei blafs violett und zersetzt sich mit einem zischenden Geräusch zu metallischem Silber. Zwischen 100° und 300° verlor er unter beständiger Ammoniakentwickelung 2,9 pC. an Gewicht.

Nahe bei 100° getrocknet, gab er 68,52 pC. Silber, bei 200° getrocknet 70,20 pC., bei 300° getrocknet 70,55 pC. Silber.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei auf die Entfernung alles hygroscopischen Wassers die gröfste Sorgfalt verwendet worden war, gaben 1,7009 Salz, bei 300° getrocknet, 0,5235 Kohlensäure und 0,0207 Wasser, also 8,401 pC. Kohlenstoff und 0,135 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen stimmen ganz gut mit denen überein, die Du selbst bei der Analyse des erhitzten Salzes erhalten hast; es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs dasselbe auf 6 At. Kohlenstoff, also auf 1 Aeq. Cyanursäure, 3 At. Silberoxyd enthält. Aber ich halte es für eben so unzweifelhaft, dafs es Wasserstoff als wesentliches Element enthält und dafs es nach der Formel : $\dot{A}g^3 + C^6 N^3 H O^4$ zusammengesetzt ist. Es ist mir auf keine Weise gelungen, ein Salz hervorzubringen, welches bei der Analyse kein Wasser gegeben hätte. Zur Uebersicht will ich die nach der obigen Formel berechneten und die gefundenen Zahlen hersetzen *) :

	berechnet	Liebig		Wöhler.	
Ag	70,57	70,0	71,1	70,2	70,55
C	7,85	8,13	7,82	8,4	„
H	0,217	0,13	0,08	0,135	„

*) C = 75,12.

Die Abweichungen haben in einer durch die hohe Temperatur bewirkten partiellen Zersetzung des Salzes ihren Grund. Es fängt dann an Stickstoff und Wasserstoff als Ammoniak zu verlieren, was bei der gewöhnlichen Art des Trocknens leicht übersehen wird. Auch steigt bei allen Analysen der gefundene Silbergehalt mit der angewandten Temperatur, und es wird umgekehrt der Wasserstoffgehalt kleiner. Wäre das Salz $\dot{A}g^3 + C^6 N^3 O^3$, so müfste es 71,98 pC. Silber geben, also fast 1 pC. mehr, als das Maximum unter den obigen Zahlen.

Ich glaube, dafs das Salz bei seiner Entstehung ursprünglich eine Ammoniakverbindung ist $= (\dot{A}g^2 + C^6 N^3 H O^4) + N H^3$, welche zwischen 100° und 300° alles Ammoniak verliert. Sie müfste dann, unter 100° getrocknet, 68,16 pC. Silber und 3,5 Ammoniak geben. Ein Versuch gab 68,52 Silber und 2,9 Erhitzungsverlust. Aber hierbei war das Salz vor dem Wägen durch Versehen bis 100° warm geworden, hatte also schon Ammoniak zu verlieren angefangen.

5) *Silberammoniumsalz.* Die von dem vorigen Salz siedendheifs abgelaufene Flüssigkeit setzte beim Erkalten ein weifses, leichter aussehendes Pulver in grofser Menge ab. Es wurde ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es besteht aus mikroscopischen langen, sehr feinen Prismen. Noch unter 100° fängt es an Ammoniak zu entwickeln, eben so beim Uebergiefsen mit Kali. Zwei Stunden lang bis zu 250° erhitzt, hatte es 7,0 pC. an Gewicht verloren, war aber vollkommen weifs geblieben. Bei der Zersetzung in stärkerer Hitze wurde es violett, rauchte stark und hinterliefs 53,33 pC. Silber. Dasselbe Salz entsteht, wenn man eine heifse Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer heifsen Lösung von krystallisirtem cyanursaurem Ammoniumoxyd mischt und den Niederschlag mit der Flüssigkeit kocht.

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs dieses Salz ein Doppelsalz mit Ammoniumoxyd ist nach der Formel :

$$(\dot{A}g^3 \overline{Cy}) + (\dot{A}m^3 \overline{Cy})^{*)}.$$

Es müfste dann, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, 49,9 pC. Silber geben. Ein Versuch gab 49,4.

Bis 250° erhitzt, könnten daraus 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser weggehen und der Rückstand aus:

$$(\dot{A}g^3 \overline{Cy}) + (\dot{A}m \dot{H} + \overline{Cy})$$

bestehen. Das erhitzte Salz müfste dann 53,53 pC. Silber hinterlassen. Der Versuch gab 53,33.

Es giebt aufserdem mindestens noch ein Ammoniumdoppelsalz, welches in verdünntem heifsem Ammoniak löslich ist und sich beim Erkalten daraus absetzt. Es gab, über Schwefelsäure getrocknet, 41,4 pC. Silber. Weiter habe ich es nicht untersucht. — Es ist sehr schwer, diese Salze ungemengt und von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da man variirende Producte erhält, je nachdem man in der Flüssigkeit das salpetersaure Silberoxyd, oder das cyanursaure Ammoniumoxyd, oder Ammoniak im Ueberschufs hat und je nach dem die Flüssigkeit erhitzt oder nicht.

Bleisalz.

Es gelang mir nicht, ein Bleisalz mit weniger als mit 3 At. Bleioxyd hervorzubringen. Eine mit Essigsäure sauer gemachte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird nicht durch Cyanursäure gefällt. Dasjenige, welches man auf einem der folgenden Wege erhält, hat stets einerlei Zusammensetzung, es ist =

$$\dot{P}b^3 + C^6 N^3 H O^4 + 2 \dot{H}.$$

Es entsteht, wenn man frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd in eine siedendheifse Lösung von Cyanursäure einträgt und von dieser selbst einen grofsen Ueberschufs ungesättigt läfst, oder wenn man essigsaures Bleioxyd mit cyanursaurem Ammonium-

---

*) Zur Abkürzung der Formeln will ich $C^6 N^3 H O^4$ mit $\overline{Cy}$ bezeichnen. Am bedeutet NH^4.

oxyd fällt, oder wenn man eine siedendheifse Lösung von Cyanursäure in einen grofsen Ueberschufs einer ebenfalls heifsen Lösung von essigsaurem Bleioxyd giefst, oder endlich, was das beste Verfahren ist, wenn man in eine siedendheifse Lösung von Cyanursäure basisches essigsaures Bleioxyd tropft, mit der Vorsicht, dafs noch Cyanursäure frei in der Flüssigkeit bleibt. Das Salz bildet einen schweren krystallinischen Niederschlag und besteht aus mikroscopischen sehr scharfen, klaren Prismen mit sehr schief angesetzten Endflächen. In Wasserstoffgas erhitzt, hinterläfst es, unter Bildung von viel Cyanammonium und Harnstoff, reines geschmolzenes Blei, — ein Verhalten, welches zur Analyse benutzt wurde, die auf diese Weise übereinstimmendere Resultate gab, als die Analyse durch Glühen an der Luft, oder durch Zersetzung mit Schwefelsäure.

Erst über 200° fängt es an Wasser zu verlieren. Die 2 At. Wasser, die es enthält, betragen 3,88 pC. Bei 250° hatte es genau die Hälfte verloren. Aber das zweite Atom geht erst bei einer Temperatur weg, wobei sich die Säure selbst zersetzt und stark Ammoniak entwickelt, so dafs auf diese Weise der Wassergehalt entweder zu niedrig, oder scheinbar zu hoch ausfällt. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden 5,57 und 5,70 pC. Wasser erhalten, also das von dem Wasserstoff-Aequivalent der Säure gebildete mit eingerechnet. Nach der obigen Formel müfsten 5,71 pC. erhalten werden.

Die Analysen von dem bei oder unter 100° getrockneten Salze gaben folgende Zahlen :

				berechnet nach der Formel
Ṗb	72,32	72,40	72,53	72,17
C	7,98	8,00	7,89	7,77
H	0,63	0,62	„	0,64.

Dafs der Kohlenstoffgehalt stets etwas zu hoch ausfiel, hat wahrscheinlich in der Bildung von etwas Stickoxyd seinen Grund,

da bei der Analyse kein metallisches Kupfer vorgelegt worden war.

Ich hoffte, vermittelst dieses Salzes ein analog zusammengesetztes Silbersalz erhalten zu können und kochte es, sehr fein zerrieben, mit einem grofsen Ueberschufs von salpetersaurem Silber, bis es ganz sein Ansehen verändert hatte. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel Blei. Bei der Analyse zeigte es sich, dafs nur 2 At. Bleioxyd durch Silberoxyd vertreten worden waren, und dafs ein Salz nach der Formel:

$$\dot{A}g\,\dot{P}b^2 + \overline{Cy} + \dot{H}$$

entstanden war. Nach dem Trocknen bei 100° gab es bei der Reduction in Wasserstoffgas 69,64 pC. Metall, enthaltend 45,94 Theile Silber. Nach der Formel mufs es 46,5 enthalten.

Kupfersalze.

Ich habe nicht die Umstände auffinden können, unter denen ein einfaches Kupfersalz auf einer bestimmten Sättigungsstufe erhalten wird. Vermischt man eine Lösung von krystallisirtem cyanursaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein grünblauer amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen bald krystallinisch und zuerst schön blau, dann grün wird. Er enthält kein Ammoniak, aber eine wesentliche Menge schwefelsaures Salz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt Cyanursäure. — Vermischt man heifs gesättigte Lösungen von Cyanursäure und essigsaurem Kupferoxyd, so entsteht erst beim längeren Kochen ein grüner krystallinischer Niederschlag, der Essigsäure chemisch gebunden enthält. — Kupferoxydhydrat löst sich in einer heifsen Lösung von Cyanursäure klar auf, bald aber setzt die Lösung einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag ab, der bei 100° schön hellblau wird. Bei 250° wird er rein grün, vollkommen wie Chromoxyd. Die analytischen Resultate zeigten, dafs er ein gemengtes basisches Salz ist, welches jedenfalls mehr als 3 At. Kupferoxyd enthält.

Ammoniakkupfersalze. Vermischt man eine warme Lösung von Cyanursäure in sehr verdünntem Ammoniak mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak, so scheidet sich, in dem Maſse wie die Flüssigkeit erkaltet, ein sehr schönes, veilchenblaues Salz in kleinen Krystallen ab. Es ist in Wasser so unlöslich, daſs es sich vollkommen auswaschen läſst. Vergröſsert erscheinen die Krystalle als amethystfarbene, vierseitige Prismen mit zwei breiteren Seitenflächen und zweiflächiger Zuschärfung. In Ammoniak ist es kaum löslich, an der Luft unveränderlich. Erst bei 100° fängt es an Ammoniak zu entwickeln. Bis zu 230° erhitzt, wird es dunkelolivengrün, ohne daſs die Krystalle zerfallen. Es verlor dabei 14,85 pC. an Gewicht. Bei stärkerem Erhitzen wird es plötzlich hellgelb, fängt dann Feuer und verglimmt zu Kupferoxyd. Es war frei von schwefelsaurem Salz.

Das bei 30° getrocknete Salz gab 32,85 pC. Kupferoxyd, das bis 230° erhitzte 38,59 pC.

In warmer Salzsäure gelöst, die auskrystallisirte Cyanursäure abfiltrirt, die Lösung mit Platinchlorid verdunstet, das Kupferchlorid mit Alkohol ausgezogen, gab das bei 30° getrocknete Salz eine Quantität Platinsalmiak, die 13,28 pC. Ammoniak entsprach.

Das bei 30° getrocknete Salz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 14,798 Kohlenstoff und 3,944 Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten ist mit Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, daſs das Salz nach der Formel : $\dot{Cu}^2 \overline{Cy} + 2 NH^3 + 3 \dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Es muſs dann 31,5 Kupferoxyd, 14,3 Kohlenstoff, 13,5 Ammoniak und 3,57 Wasserstoff geben.

Es ist wahrscheinlich, daſs es eigentlich cyanursaures Ammoniumoxyd-Kupferoxyd ist, verbunden mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Wasser = $(\dot{Cu}^2 \dot{A}m + \overline{Cy}) + NH^3 \dot{H}^2$. Das olivengrüne Salz, welches nach dem Erhitzen bis 230° zu-

rückbleibt, ist wahrscheinlich das ammoniak- und wasserfreie Ammonium-Kupferoxydsalz $\dot{C}u^2 \dot{A}m + \overline{C}y$.

Ein anderes Salz erhält man, wenn man bei der obigen Bereitung keinen zu grofsen Ueberschufs an Ammoniak anwendet und die Flüssigkeiten siedendheifs vermischt. Es entsteht dann ein sehr schön pfirschblüthrother krystallinischer Niederschlag, der wie ein Oxydulsalz oder wie ein Kobaltsalz aussieht. Er enthält indessen das Kupfer als Oxyd. Von concentrirtem Ammoniak wird dieses Salz mit tief blauer Farbe aufgelöst und diese Lösung fängt sogleich an, ein schön und tief smalteblaues Salz in kleinen Krystallen abzusetzen. An der Luft dunstet letzteres stark Ammoniak aus und wird nach kurzer Zeit wieder pfirsichblüthroth. Näher habe ich diese beiden Salze nicht untersucht.

Barytsalze.

1) *Saures.* Es entsteht, wenn man in eine siedende Lösung von Cyanursäure so lange Barytwasser tropfen läfst, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst. Sobald eine pulverige Trübung zu bleiben anfängt und die Flüssigkeit noch sauer reagiert, hört man mit dem Zutropfen des Barytwassers auf, erhält die Flüssigkeit noch stundenlang bei etwa 60°, damit sich keine freie Cyanursäure absetze, filtrirt sie dann von dem unterdessen entstandenen, sehr krystallinischen Niederschlag heifs ab und wäscht diesen aus. — Chlorbarium und essigsaure Baryterde werden nicht durch freie Cyanursäure gefällt.

Dieses Salz besteht aus kurzen, mit blofsen Augen unterscheidbaren, durchsichtigen Prismen. Erst bei 200° fängt es an Wasser zu verlieren. Der ganze abscheidbare Wassergehalt geht erst bei 280° vollständig weg, wobei die Krystalle, ohne Aenderung der Form, milchweifs werden.

Die Analysen dieses bei 100° getrockneten Salzes von

verschiedener Bereitung haben für 100 Th. folgende Resultate gegeben :

				berechnet nach der folgenden Formel :
Baryt	35,34	35,48	35,57	35,63
Wasser	8,45	8,45	»	8,38.

Hiernach ist das Salz = $\dot{B}a + C^6 N^3 HO^4 + 3 \dot{H}$, von welchen 3 At. Wasser aber nur 2 At. oder 8,38 pC. bei 280° abscheidbar sind. Erhitzt man das Salz darüber hinaus, so wird die Säure zersetzt.

Da aus dem Vorhergehenden erhellt, dafs die Cyanursäure in ihren neutralen Salzen 2 Atome Basis aufnimmt, so mufs dieses Salz als ein saures, d. h. als eine Verbindung von 1 At. neutraler mit 1 At. wasserhaltiger Cyanursäure betrachtet werden, —

$$(\dot{B}a^2 \overline{Cy}) + (\dot{H}^2 \overline{Cy}) + 4 \dot{H}.$$

Diese 4 Atome Krystallwasser gehen bei 280° weg.

2) *Neutrales.* Man erhält es in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages, wenn man eine siedendheifse Lösung von Cyanursäure mit Chlorbarium vermischt und dann Ammoniak zusetzt, oder wenn man die Cyanursäurelösung in überschüssiges Barytwasser tropft. Es ist nicht leicht ganz frei von kohlensaurem Baryt und von einer Einmengung des vorhergehenden Salzes zu erhalten. Erst bei 200° fängt es an, Wasser zu verlieren. Längere Zeit bis zu 250° erhitzt, verlor es 6,45 pC. Wasser. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt es Ammoniak, dann Cyansäure und schmilzt endlich zu neutralem cyansaurem Baryt.

Die Analysen mit dem bei 100° getrockneten Salz gaben folgende Procentzahlen :

			berechnet nach der folgenden Formel
Baryt	53,38	52,99	52,56
Wasser bei der Verbrennung mit Kupferoxyd	14,04	13,39	12,37
Krystallwasser bei 250° . .	6,45	»	6,15.

Hieraus kann man schliefsen, dafs das Salz ist =

$$\dot{B}a^2 \overline{Cy} + 3 \dot{H}.$$

Von den 3 At. Wasser sind nur 2 durch Wärme auszutreiben.

Kalisalze.

Nach Deiner Analyse und Betrachtungsweise ist das schwer lösliche Kalisalz = $\dot{K}\,\dot{H}^2 + C^6\,N^3\,O^3$, also nach meiner Ansicht $\dot{K} + C^6\,N^3\,H\,O^4 + \dot{H}$, das heifst, in Uebereinstimmung mit der Zusammensetzungsweise des analogen Barytsalzes :

$$(\dot{K}^2 \overline{Cy}) + (\dot{H}^2 \overline{Cy}).$$

Das zweite, durch Wasser leicht zersetzbare Kalisalz ist nach Deiner Analyse und Ansicht = $\dot{K}^2\,\dot{H} + C^6\,N^3\,O^3$. Nach der anderen Ansicht ist es : $\dot{K}^2 + C^6\,N^3\,H\,O^4$.

Ueber die Pentathionsäure von Wackenroder; von *G. A. Lenoir.*

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig habe ich die von Herrn Wackenroder*) beschriebene neue Säure des Schwefels näher studirt. Ich erhielt hierbei folgende Resultate.

Die Thatsache, dafs bei der wechselseitigen Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von

*) Archiv der Pharm 2. R. XLVII S. 272—288.

Wasser, sich eine Säurestufe des Schwefels bildet, ist eine bekannte.

Nach Persoz*) entsteht hierbei unterschweflige Säure. Nach Thomson**) soll der sich abscheidende Schwefel eine eigene Säure, aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Diese Angaben blieben unbeachtet, bis Hr. Wackenroder bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung aufmerksam gemacht, die Existenz einer Pentathionsäure zeigte. Ich übergehe die vergleichenden Versuche, welche die Angaben des Hrn. Wackenroder bestätigen und theile nur einiges Neue mit.

Möglichst gesättigte Lösung von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff bis zum Vorwalten des Letzteren zersetzt, kann bei 50 — 60° bis zu einem specifischen Gewicht von 1,3 ohne Zersetzung eingedampft werden, wobei sich der Schwefel vollkommen absetzt und leicht abfiltrirt werden kann. Die Flüssigkeit reagirt und schmeckt sehr sauer, hat eine gelbliche Farbe und einen schwach knoblauchartigen Geruch, welcher beim Sättigen mit kohlensauren Salzen noch deutlicher hervortritt und auch dem Schwefelschlamm eigen ist. Die Ursache in der Angabe von Thomson vermuthend, habe ich einige Versuche hierüber angestellt, aber kein Resultat erhalten. Der abgeschiedene Schwefel, besonders wenn er längere Zeit unter der Flüssigkeit gestanden, enthält vollkommen ausgebildete Krystalle mit rhombischer Basis.

Die Säure von angegebenem Gewicht konnte selbst bei — 20° nicht fest erhalten werden.

Ueber 80° erhitzt, zerfällt die Säure in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel, welcher Tröpfchen bildet, die nach dem Erkalten stets krystallinisch werden.

Bei der Darstellung der Salze geht man am besten vom

*) Berzelius Lehrbuch der Chemie Bd. I. S. 502.

**) Ebendaselbst Bd. I S. 495.

kohlensauren Baryt aus, indem die gebildete Schwefelsäure und vielleicht auch unterschweflige Säure damit zurückbleiben. Der Versuch, das Salz durch Eindunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure oder im luftleeren Raum zu erhalten, scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit.

Es wurde dann eine frisch bereitete Lösung mit starkem Alkohol vermischt, wo sich das Salz reichlich in wasserhellen, seidenglänzenden Prismen absetzt, welche sich in der Flüssigkeit zu gröfseren, deutlich ausgebildeten Krystallen umändern. Nach einer Bestimmung des Hrn. Prof. Kopp sind es quadratische Säulen mit abgestumpften Kanten, die Combination ∞ P . ∞ P ∞ . o P. Spaltbarkeit scheint parallel der Endfläche o P vorhanden zu seyn. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und kann durch Alkohol wieder niedergeschlagen werden. Die Lösung entwickelt beim Erwärmen schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel und einem schwefelsauren Salz, welches ich jedoch nicht untersucht habe.

Das Salz für sich in einem Röhrchen erhitzt, zerfällt in schweflige Säure, Wasser, Schwefel und zurückbleibenden schwefelsauren Baryt, unter gleichzeitiger Entwickelung eines äufserst intensiven Geruchs, welcher lebhaft an eine Aethylschwefelverbindung erinnert. Die Verbrennung ergab einige Procente Alkohol; doch ist es sehr unwahrscheinlich, dafs dieser Alkohol in der Verbindung enthalten ist, da er in gar keinem atomistischen Verhältnifs zur Zusammensetzung steht und aufserdem bei jeder Verbrennung veränderlich gefunden wurde. Zusammensetzung:

I. 0,8935 Grm. Substanz gaben geglüht 0,480 Grm. $\dot{B}a\,\dddot{S}$.

II. 0,9666 Grm. Substanz in $\dot{H}$ gelöst, überschüssiges Ba Cl hinzugesetzt und mit $\dot{K}\,\ddot{\bar{Cl}}$ oxydirt gaben 2,540 Grm. $\dot{B}a\,\dddot{S}$.

III. 1,353 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,076 Grm. $\ddot{C}$ und 0,1565 Grm. HO.

Aus dem erhältenen C wurde der Alkohol berechnet und der Ueberschufs des Wasserstoffs als Wasser.

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen:

	gefunden		Aeq.	berechnet
BaO	35,06	BaO	1	34,59
S	36,11	S	5	36,23
O	17,80	O	5	18,11
HO	8,10	HO	2	8,14
Alkohol	2,93	Alkohol		2,93
	100,00.			100,00.

Das Salz hat also die Formel:

$$BaO\ S^5\ O^5 + 2\ HO.$$

Nimmt man den Alkohol als unwesentlich an und berechnet auf 100 Theile, so erhält man:

BaO	35,64
S^5	37,32
O^5	18,65
2 HO	8,39
	100,00.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den von Hrn. Wackenroder erhaltenen Resultaten überein und lassen wohl über die atomistische Constitution der Säure keinen Zweifel übrig. Schliefslich möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dafs, da wir schon eine Pentathionsäure mit 6 At. Sauerstoff haben, der Name *pentathionige Säure* unserer Nomenclatur entsprechender ist.

Ausgegeben den 7. August 1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches;

von *Justus Liebig.*

Wenn man mit einiger Aufmerksamkeit die in der Thierchemie festgestellten Thatsachen in's Auge fafst, so wird man mit Verwunderung gewahr werden, wie wenige darunter sind, auf die sich sichere Schlüsse bauen lassen. Der Grund davon scheint mir der zu seyn, dafs sich bis jetzt verhältnifsmäfsig nur eine sehr geringe Anzahl von Chemikern vom Fache mit dem Anbau dieses Gebietes ernstlich befafst und es zum Gegenstand gründlicher Forschung gewählt haben. Die wichtigen Untersuchungen, welche Berzelius vor vierzig Jahren begann, die von L. Gmelin, Braconnot und Chevreul, sie haben in dem Geiste dieser Männer keine Nachahmung gefunden. Der Mann, welcher in der Thierphysiologie, wie Saussure in der Pflanzenphysiologie die ersten und wichtigsten Fragen zur Aufgabe seines Lebens macht, fehlt noch in dieser Wissenschaft. Daher kommt es denn, dafs in der Thierchemie, die ein Grenzgebiet ist, welches weder ganz der Chemie noch ganz der Physiologie angehört, wie diefs in Grenzländern wenig bewohnter Gegenden häufig ist, sich Abentheurer aller Art herumtreiben, auf deren auf

gelegentlichen Streif- und Jagdzügen gemachten Wahrnehmungen und Erzählungen, der gröfste Theil unserer Kenntnifs von diesem Gebiete beruht, aber wie wenige unter diesen lehrten selbst die kleine Strecke, die ihr Fufs betrat, so genau kennen, dafs ihre Nachfolger sich nicht mehr darin verirren konnten! Ein anderes ist es, ein Land zu bereisen und eine Heimath zu begründen.

Indem keiner von denen, welche zu Besitzern dieses Landes berufen sind, welche seinem reichen Boden nützliche Früchte, fruchtbare Gesichtspunkte und unvergängliche Wahrheiten abgewinnen sollen, sich die Mühe nimmt, die Kreuz- und Querfahrten dieser Abentheurer zu verfolgen und die Richtigkeit ihrer Angaben zu prüfen, so kommen sie in die Lage, entweder alle diese Erzählungen als unbestimmt und grundlos zu verwerfen, oder als wirkliche Wahrheiten anzusehen. Wenn der Eine in dieser oder jener Gegend Nichts, was seiner Aufmerksamkeit würdig schien, gefunden hat, so schliefsen sie daraus, dafs überhaupt nichts darauf zu finden ist, und wenn der Andere die reichen Schätze einer anderen Gegend rühmt, so verfügen sie darüber, als ob sie sich wirklich im Besitze befänden, man baut Brücken über Ströme und treibt Mühlen mit ihren Wasserfällen, aber Brücken, die Niemand tragen und Mühlen, die uns kein Mehl liefern.

Man hat Jahrhunderte lang in der Medicin versucht, in den Besitz von Heilmethoden oder zur Erkenntnifs von Krankheitszuständen durch die Einbildungskraft in den sogenannten Heilsystemen zu gelangen, wie wenn es möglich, oder nur weise und klug wäre, eine wahre Einsicht, die Erleuchtung des Geistes oder ein intellectuelles Vermögen von dem unsichersten und gefährlichsten aller Glücksspiele zu erwarten!

Die neuere Zeit hat diese Methode als völlig unfruchtbar verlassen, aber man begeht auf der anderen Seite einen nicht minder grofsen Fehler, insofern man die Aufschlüsse, die man braucht, anstatt sie selbst durch eigene Anstrengung und Arbeit

zu erwerben, Andern überläfst, die, mit der Cultur ihrer eigenen Wissenschaft beschäftigt, weder Interesse noch Neigung zeigen, sie ihnen zu schaffen. Von der chemischen Analyse des Blutes, des Harns, oder eines Krankheitsproductes verspricht man sich eine Hülfe, welche sie nie zu leisten vermag, so lange die Resultate des Chemikers nicht in die richtige Verbindung gebracht sind mit den Zuständen, die sie erklären sollen, oder mit den Ursachen, durch die sie hervorgebracht werden. Alle neuen Thatsachen, welche der Chemiker ermittelt, werden von den meisten Pathologen gerade für die gehalten, die ihnen keinen directen Nutzen bringen, weil sie über das, was sie suchen, selbst nicht klar sind, weil sie an alle diese chemischen Entdeckungen keine Frage zu knüpfen, oder keine Schlüsse daraus zu ziehen vermögen.

Welche unbegreifliche Verblendung und Befangenheit liegt darin, wenn ein Arzt der Meinung ist, aus den zusammengesetzten Resultaten einer chemischen Analyse des Blutes einen Rückschlufs auf das Wesen und die Ursache einer Krankheit machen und ein Heilverfahren darauf begründen zu können, wo man in der Physiologie noch nicht dahin gelangt ist, die einfachste chemische Thatsache, die Abwesenheit der phosphorsauren Alkalien im Harn der grasfressenden Thiere z. B., in Beziehung mit ihrem Verdauungsprocefs zu bringen! Wer unter den Pathologen hat sich jemals darum bekümmert, den Begriff von schlechten, verdorbenen Nahrungsmitteln in seiner ganzen Bestimmtheit und Bedeutung durch eine folgerichtige Vergleichung mit guten und gesunden festzusetzen, und doch sieht man die ersteren als die nächsten Ursachen von Krankheitszuständen an! Ich gebe gerne zu, dafs zu solchen Untersuchungen chemische Kenntnisse gehören, aber die Arbeit selbst ist für die Chemie ohne alle Bedeutung, sie hat für den Chemiker kein Ziel.

Von diesem Zustande, der auf dem Mangel des Ineinandergreifens der Arbeiten der Chemiker und der Physiologen beruht,

rührt es her, dafs der Thierchemie in den letzten zehn Jahren kaum etwas mehr als die genauere Kenntnifs der Verbindungen zugewachsen ist, die der thierische Organismus in seinem Haushalte nicht weiter verwendet, dafs es in diesem Augenblicke den Anschein hat, als ob alle die wunderbaren Eigenthümlichkeiten, die er darbietet, nur durch Albumin, Fibrin, Leimsubstanz, von etwas Gehirn und Nervensubstanz und ein wenig Galle bedingt seyen; man fühlt, dafs man von einer eigentlichen Thierchemie so weit entfernt ist, wie es die Anatomie vor hundert Jahren von der heutigen Physiologie war. Ja mit der gegenwärtigen Anatomie läfst sich die Thierchemie in unserer Zeit nicht vergleichen, seitdem durch die mikroscopischen Beobachtungen die Existenz von Gebilden dargethan worden ist, welche den früheren Forschern gänzlich entgangen waren, von denen, wie man jetzt erkannt hat, die Funktion der damals bekannten allein abhängig ist.

Wir wissen, dafs die Nahrungsmittel aller Pflanzen ganz dieselben sind, aber welche Mannichfaltigkeit von Formen nehmen diese in dem Organismus verschiedener Pflanzen an! Derselbe Boden, auf dem wir Getreide, Rüben, Kartoffeln bauen, er liefert uns ebenfalls Tabak und Mohn; in dem Getreide und den Kartoffeln haben wir Amylon, in den Rüben Zucker, in beiden eine gewisse Menge schwefel- und stickstoffhaltiger Substanzen, in dem Mohn ein fettes Oel und eine Reihe von schwefelfreien, stickstoffhaltigen organischen Basen, die in anderen Pflanzenfamilien fehlen, in dem Tabak ein flüchtiges, stickstoffhaltiges Oel von alkalischen Eigenschaften, dem die Eigenschaften einer Basis zukommen.

Diese in ihrer Zusammensetzung so verschiedenen Materien sind aus denselben Stoffen entstanden, welche die Natur allen Pflanzen zur Nahrung darbietet. Gewifs kann die Verschiedenheit der Natur und Zusammensetzung dieser Producte nur durch eine Abweichung in der Organisation dieser Gewächse bedingt

seyn, denn sie sind die sichtbaren Zeichen von vorhandenen besonderen Thätigkeiten, und wenn die Chemie zur Auffindung einer grofsen Mannichfaltigkeit in diesen, nur gewissen Pflanzengattungen angehörenden Verbindungen gelangt ist, so hat sie damit von ihrer Seite die Pflanzenanatomie überflügelt. Ganz umgekehrt verhält es sich, wenn man die Fortschritte der Thieranatomie mit denen der Thierchemie vergleicht. Die den verschiedenen Structuren und Gebilden parallel laufenden chemischen Beziehungen sind gänzlich unerforscht, und doch kann es nicht anders gedacht werden, als dafs die Natur eines jeden Secretes in Hinsicht auf seine Zusammensetzung und seine chemischen Eigenschaften in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnifs zu denen des Stoffes steht, aus dem es gebildet wird, oder zu den Theilen, die seine Bildung vermitteln.

Wenn wir uns denken, dafs es das Blut ist, aus welchem alle Bestandtheile des Thierkörpers gebildet werden, so kann diefs nur kraft gewisser Thätigkeiten geschehen, welche nicht dem Blute, sondern den Organen angehören, in denen die Bestandtheile des Blutes verarbeitet werden. Je nach diesen Sitzen von besonderen Richtungen der in dem Leibe thätigen Kraft, die sich gegen das Blut verhalten wie die verschiedenen Pflanzenfamilien zu den gleichen Stoffen, die sie aus der Luft und dem Boden empfangen, ändert sich die Richtung und Lage, die besondere Ordnungsweise der Elemente der Blutbestandtheile in dem Ernährungsprocefs.

Es giebt wohl keine Erfahrung, die nach ihrer chemischen Bedeutung fester gestellt ist, als wie die, dafs die Hauptbestandtheile des Thierkörpers das Albumin, Fibrin, die Leimgebilde, der Käsestoff, wenn sich ihre Elemente im Zustande des Ortswechsels, des Auseinanderfallens befinden, dafs sie auf alle Materien, welche zur Nahrung der Menschen und Thiere dienen, eine bestimmte Wirkung äufsern, deren sichtbares Zeichen eine

chemische Veränderung des Stoffes ist, der damit in Berührung gebracht wurde.

Dafs die Elemente des Zuckers, Milchzuckers, Amylons etc. in Berührung mit den in Zersetzung begriffenen schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Thierkörpers oder mit den analogen Substanzen, die in Pflanzen vorkommen, einer neuen Ordnungsweise unterliegen, dafs sich neue Producte daraus bilden, von denen die meisten durch chemische Affinitäten nicht hervorgebracht werden können, diefs ist eine Thatsache, welche unabhängig von jeder Theorie ist. Die chemischen Affinitäten üben einen Einflufs auf die Natur der entstehenden Producte aus, aber sie bedingen sie nicht. Die Ursache davon ist leicht einzusehen. Wenn durch einen chemisch activen Körper eine organische Substanz zersetzt wird, so läfst sich in den meisten Fällen voraus bestimmen, von welcher Natur und welchen Eigenschaften die neuen Producte sind, die durch seine Wirkung gebildet werden. Ist der chemisch-active Körper eine Säure, so tritt ein Theil oder alle Elemente des organischen Körpers zu einer Basis oder zu Wasser — ist es eine Basis, so treten sie zu einer Säure, zu einer solchen Verbindung zusammen, deren Eigenschaften denen des einwirkenden Körpers entgegengesetzt sind, wodurch also dessen Affinität ausgeglichen wird. Von ganz anderer Art ist die Ordnungsweise der Elemente organischer Verbindungen in den sogenannten Gährungs- und Fäulnifsprocessen, wo nicht eine fremde chemische Anziehung, sondern eine andere Ursache ihre neue Lagerung bedingt. Mit zweifelloser Bestimmtheit wissen wir nun, dafs sich die aus gährungsfähigen Stoffen erzeugbaren Producte ändern, sowie sich der Zustand des Gährungserregers ändert. Derselbe Käsestoff, dieselbe Membran, welche die Umsetzung der Zuckertheilchen in Milchsäure bedingen, sie bewirken, dafs die nämlichen Zuckertheilchen sich in Alkohol und Kohlensäure spalten, oder in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerfallen.

Wem könnte heutzutage die Bedeutung dieser Thatsachen für die Auffassung und Erklärung vieler vitalen Vorgänge verborgen geblieben seyn? Wenn ein Wechsel des Ortes und der Lagerung der Elementartheilchen thierischer Stoffe aufserhalb des Körpers einen ganz bestimmten Einflufs auszuüben vermag auf eine Menge organischer Substanzen, die damit in Berührung kommen, wenn diese dadurch zersetzt und aus ihren Elementen neue Verbindungen gebildet werden, und man in Betracht zieht, dafs zu den letzteren, nämlich zu den der Gährung fähigen, *alle Stoffe gehören, welche Bestandtheile der Nahrung des Menschen und der Thiere ausmachen*, wer könnte daran zweifeln, dafs diese Ursache in dem Lebensprocefs eine der wichtigsten Rollen übernimmt, dafs sie an den Veränderungen, welche die Nahrungsmittel erleiden, wenn sie zu Fett, zu Blut, oder zu Bestandtheilen der Organe werden, einen mächtigen Antheil hat! Wir wissen ja, dafs in allen Theilen des lebendigen Thierkörpers in jedem Zeitmomente ein Wechsel vor sich geht, dafs belebte Körpertheilchen austreten, dafs ihre Bestandtheile Fibrin, Albumin oder Leimsubstanz, oder wie sie sonst heifsen mögen, sich zu neuen Verbindungen ordnen, dafs ihre Elemente zu neuen Producten zusammentreten, und wir müssen unseren Erfahrungen gemäfs voraussetzen, dafs durch diese Thätigkeit selbst, an allen Punkten wo sie Statt findet, je nach ihrer Richtung und Stärke, in allen Bestandtheilen des Blutes oder der Nahrung, die damit in Berührung kommen, eine parallel laufende Aenderung in ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung bewirkt wird, dafs mithin der Stoffwechsel selbst eine Hauptursache der Veränderungen, welche die Nahrungsmittel erleiden und eine Bedingung des Ernährungsprocesses ist, dafs mit jeder durch eine Krankheitsursache bewirkten Aenderung in dem Umsetzungsprocefs eines Organs oder einer Drüse, oder eines Bestandtheils derselben, die Wirkung dieses Organs auf das zugeführte Blut oder auf die

Beschaffenheit des Secretes sich gleichfalls ändert, dafs die Wirkung einer Menge von Arzneimitteln auf dem Antheil beruht, den sie an dem Stoffwechsel nehmen, dafs sie hauptsächlich dadurch, indem sie die Richtung und Stärke der in dem Organe vorgehenden Thätigkeit ändern, sie beschleunigen, verlangsamen oder aufhalten, einen Einflufs auf die Qualität des Blutes oder der Nahrung ausüben?

Es sind uns die Zwischenglieder der vielleicht unendlich grofsen Reihe von Verbindungen, welche zwischen dem Harnstoff, der Harnsäure und den Bestandtheilen der Nahrung liegen, bis auf einige Bestandtheile der Galle, so gut wie unbekannt, während jedes einzelne, für sich genommen, insofern es zu gewissen vitalen Zwecken dient, für die Erklärung der Vorgänge oder der Wirkung der Arzneien von der gröfsten Wichtigkeit werden mufs. Der Hauptbestandtheil der Galle ist eine krystallisirbare Verbindung, und kein Physiologe läugnet jetzt, dafs sie für den Verdauungsprocefs unentbehrlich sey.

Wenn wir in dem Organismus gewisse Anordnungen finden, durch welche ein dauernder elektrischer Strom überall an allen Punkten bedingt werden mufs, würde jemand den Antheil, den dieser Strom an den vitalen Vorgängen nimmt, in Zweifel ziehen können? Oder wenn nachgewiesen wäre, dafs sich aus den Bestandtheilen der Nahrung aller Thiere unter anderen Verbindungen organische Basen erzeugen, welche dem Caffeïn, oder in Beziehung auf ihre chemische Natür dem Chinin, oder einer anderen organischen Basis gleichen, wenn diese Stoffe überall in allen Theilen, oder nur in gewissen Theilen nachweisbar sind, würden wir nicht dadurch einen Schritt näher zur Erklärung der Wirkung des Caffeïns oder der des Chinins gekommen seyn?

Vor etwa zehn Jahren hat die Elementaranalyse der Physiologie ein, für die einfache Auffassung des Verdauungs- oder Ernährungsprocesses wichtiges Resultat, geliefert, indem durch

sie gezeigt wurde, dafs Fibrin, Albumin und Käsestoff eine gleiche Zusammensetzung besitzen. Von diesem Resultate verführt, meinten viele Chemiker, dafs die Ermittelung der procentischen Zusammensetzung aller Bestandtheile des Thierkörpers durch die Elementaranalyse die Hauptaufgabe der Chemie sey, und so wurden denn viele verleitet, jeden dieser Bestandtheile ohne nähere Untersuchung seines chemischen Verhaltens und seiner Eigenschaften mit Alkohol, Aether und Säuren zu behandeln und mit den bekannten Mitteln der organischen Analyse, ihren Procentgehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff etc. festzusetzen, und sie glaubten mit diesen Zahlen der Physiologie einen wirklichen Dienst geleistet zu haben, obwohl damit dem Namen, den diese Stoffe tragen, nur eine leere Formel, für deren Richtigkeit alle Beweise fehlten, zugewachsen war. Jetzt nach zehn Jahren, wo man sich im Besitz dieser Formeln befindet, wird Jedermann einsehen müssen, dafs man damit im eigentlichen Sinne nicht fortgeschritten ist. Dem, welcher die Elementaranalyse ihrem wahren Werthe nach kennt, kann der Grund hiervon nicht verborgen bleiben. Die Elementaranalyse ist ein Mittel um zum Verständnifs zu gelangen, sie ist nicht das Verständnifs selbst. Angenommen, sie habe uns, was niemand im Ernste für die Bestandtheile des Thierkörpers behaupten kann, mit den ganz richtigen Gewichtsverhältnissen bekannt gemacht, in welchen ihre Elemente mit einander verbunden sind, so giebt uns diefs über die Ordnungsweise derselben, oder über die Art und Weise, wie sie sich unter dem Einflusse chemischer Thätigkeiten gruppiren, nicht den allergeringsten Aufschlufs. Die Kenntnifs beider zusammengenommen führt uns aber allein auf bestimmte Ansichten über die Rolle, welche diese Stoffe in den vitalen Processen übernehmen, oder über die Veränderungen, denen sie bis zu ihrem Austreten aus dem Körper unterliegen, und diefs ist ihrem Wesen nach die Aufgabe, welche die Chemie in Beziehung auf den Lebensprocefs zu lösen hat.

Die Elementaranalyse für sich hat das Eigene, dafs sie bei sehr zusammengesetzten Substanzen den Chemiker vor Fehlern nicht zu schützen vermag, weil die Controlle der Richtigkeit der Analyse die Analyse selbst ist, und weil die Fehler sich gleich und dadurch unbeachtet bleiben, wenn die Bestimmungsmethoden der einzelnen Elemente nicht geändert werden können. Es giebt aber bis jetzt kein Mittel, um den Kohlenstoff in einer anderen Form als in der Form von Kohlensäure, den Wasserstoff anders als in der Form von Wasser dem Gewicht nach zu bestimmen.

Der einzige Weg, um zu einem richtigen Ausdrucke für die Zusammensetzung derjenigen Substanzen zu gelangen, welche, wie die Bestandtheile des Thierkörpers in dem zusammengesetzten Atom eine sehr grofse Anzahl von einzelnen Atomen enthalten, besteht darin, dafs man sie in zwei und mehr einfachere Verbindungen zu spalten sucht und die Zusammensetzung und Menge dieser Producte mit der des Körpers vergleicht, aus denen sie hervorgegangen sind.

Das hervorragendste Beispiel bietet in dieser Beziehung die Geschichte des Salicins dar; es dürfte jeden überzeugen, wie wenig durch die Elementaranalyse an sich in Fragen dieser Art ausgerichtet werden kann. Mit allem Aufwand von Geschicklichkeit versuchten fünf der gewissenhaftesten Chemiker das relative Verhältnifs der Elemente des Salicins (was ein Körper von einer weit einfacheren Zusammensetzung als die Thiersubstanzen ist) festzustellen, aber ohne allen Erfolg, bis eine von Piria aufgefundene Spaltungsweise die Schwierigkeiten ohne alle weitere Anstrengungen hob. Es giebt für jeden Körper nur eine einzige richtige Formel, aber unzählige, die sich der wahren nähern, und nur durch den seltensten Zufall mag es sich ereignen, dafs ein Chemiker aus den Resultaten der Elementaranalyse zu der richtigen Formel gelangt. Nie kann aber das Zutrauen, was wir zu der Geschicklichkeit eines Chemikers hegen, die Grundlage für theoretische Ansichten abgeben, und

keinem Analytiker ist es bis jetzt vergönnt gewesen, fehlerfrei in dieser Hinsicht dazustehen. Diejenigen unter ihnen, welche die Chemie mit der gröfsten Anzahl von richtigen Formeln bereicherten, sind nur durch ihre eigenen fehlerhaften dazu gelangt.

Die eben angedeutete Methode, um zu einer richtigen Formel zu gelangen, ist übrigens auch der Aufmerksamkeit derer nicht entgangen, welche die Elementaranalyse als den letzten und höchsten Zweck einer chemischen Untersuchung betrachten; aber die durchaus falsche Anwendung derselben hat sie noch zu weit gröfseren Irrthümern und Unrichtigkeiten verleitet.

Sie glaubten nämlich, bei der Untersuchung eines Körpers allen Anforderungen Genüge geleistet zu haben, wenn es ihnen glückte, die Zersetzung desselben in einer Gleichung darzustellen, ohne alle Rücksicht darauf, ob die Glieder der Gleichung Dinge für sich sind, oder als solche nur in der Einbildung existiren.

Das folgende Beispiel wird, was hier gemeint ist, in's Licht zu setzen vermögen.

Wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure löst, so entwickelt sich Kohlensäure und Stickgas in gleichen Raumtheilen, und man erhält eine saure Lösung, die mit kohlensaurem Baryt gesättigt, nach dem Abdampfen eine Masse hinterläfst, die sich bis auf den salpetersauren Baryt in Weingeist löst. Die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure sind demnach Kohlensäure, Stickstoff und das erwähnte, in Weingeist lösliche Product. Es ist nun klar, dafs wenn das Gewicht der Harnsäure und das des Rückstandes, seine Zusammensetzung und die Gewichtsverhältnisse der entwickelten Kohlensäure und des Stickgases ermittelt sind, so läfst sich jetzt die Zersetzung in einer vollkommen richtigen Gleichung ausdrücken, auf deren einer Seite sich die Formel der Harnsäure, einer gewissen Menge Salpetersäure und Wasser, und auf der anderen die Formel des in Weingeist löslichen Productes, sowie die des Stickgases und der Kohlensäure sich befindet; man würde in dieser Weise eine

Reihe von mühsamen analytischen Operationen, aber keine Untersuchung gemacht haben, welcher irgend ein wissenschaftlicher Werth beigelegt werden dürfte, denn Jedermann weifs, dafs das in Alkohol lösliche Product aus mindestens fünf verschiedenen Substanzen besteht, deren relative Menge wechselt mit der Temperatur und der Concentration der Salpetersäure. Hätte man die Auflösung des gedachten Productes mit einem Bleisalz versetzt, so würde man einen Niederschlag erhalten haben, durch Bleiessig einen zweiten und durch Hinzufügung von Ammoniak einen dritten, welche nach der Ermittelung ihrer Zusammensetzung erlaubt hätten, statt der einen Formel für das in Alkohol lösliche Product zwei oder drei Formeln einzuschalten. Die Gleichung wäre stets richtig geblieben, aber in ihr wären lauter eingebildete Gröfsen enthalten gewesen und keineswegs Dinge, die für sich, aufserhalb der Zahlen, einen Bestand gehabt hätten.

Vergleicht man mit diesem Beispiel die Untersuchung der Producte, welche das Albumin, Fibrin, der Käsestoff, die Leimsubstanz unter dem Einflufs starker Alkalien erleidet, so wird man sogleich gewahr werden, dafs man zu den in den Büchern und Abhandlungen angegebenen Ausdrücken für den Vorgang, sowie für die aufgeführten Producte, ganz nach dieser falsch aufgefafsten Methode gelangt ist, und dafs diese Angaben für uns völlig werthlos sind.

Mulder sagt in seinem Versuch einer physiologischen Chemie 4te Lieferung S. 321 : „Wird Eiweifs, oder irgend eine Proteïnverbindung mit Kali gekocht, so findet totale Zersetzung Statt. Die Producte derselben rühren gewifs nicht von dem Proteïn allein her, aber einige derselben müssen doch als Bestandtheile desselben angesehen werden; es sind folgende :

	C	H	N	O
2 Aeq. Leucin	24	48	4	8
2 „ Protid *)	26	36	4	8
2 „ Erythroprotid	26	32	4	10
4 „ Ammoniak	„	24	8	„
2 „ Kohlensäure	2	„	„	4
1 „ Ameisensäure	2	2	„	3
2 Aeq. Proteïn + 9 aq.	80	132	20	33.“

Man sieht beim bloſsen Ueberblick, daſs die Uebereinstimmung nicht gröſser seyn kann. Auf der einen Seite der Gleichung hat man die Elemente des Proteïns und des Wassers, auf der anderen sechs Zersetzungsproducte, deren Summe an Elementen auf beiden Seiten gleich ist, und doch lehrt die Wiederholung der Versuche, auf welchen die Gleichung beruht, daſs die ganze Darlegung vollkommen falsch ist. Das Hauptproduct dieser Zersetzung ist nämlich ein (oder mehrere?) Körper, der durch Bleisalze nicht gefällt wird; es entsteht hierbei keine Ameisensäure, sondern Oxalsäure, sowie Baldrian- und Buttersäure, und aus dem Fibrin, dem Käsestoff und dem Albumin des Blutserums ein krystallinischer Körper, das Tyrosin (mit welchem Namen ich den Bd. LVII S. 127 der Annalen beschriebenen Körper belegt habe), im Ganzen fünf Glieder, die in der Gleichung fehlen. Nach dem angegebenen Schema sollten 100 Theile Eiweiſs 30 Thl. Leucin liefern, während man doch in der Wirklichkeit kaum 2 pC. daraus erhält.

Diese Darstellungen beruhen auf einer unvollkommenen Bekanntschaft mit dem wahren Zweck einer chemischen Untersuchung, und wenn derselbe Autor, um seine Ansicht zu stützen, daſs das Eisen im Blutfarbestoff als metallisches Eisen enthalten

*) Erythroprotid ist das durch neutrales essigsaures Bleioxyd, Protid das durch Bleiessig gefällte Product der Zersetzung.

sey (was gerade so viel sagen will, als dafs z. B. der Zucker den Kohlenstoff als Diamant enthalte), behauptet, er habe beim Stehenlassen des Blutroths mit concentrirter Schwefelsäure und Hinzufügen von Wasser, *Wasserstoffgas* erhalten, oder wenn er, um eine ihm eigene Quelle für den Stickstoffgehalt der Pflanzen zu haben, angiebt, dafs nach seinen Versuchen gewisse Bestandtheile des Torfs und der Braunkohlen die Fähigheit besäfsen, den atmosphärischen Stickstoff zu verdichten und in Ammoniak oder eine ähnliche Stickstoffverbindung überzuführen, so sind diefs lauter unwiderlegliche Beweise für die Meinung, dafs er sich über das Ziel der Naturforschung täuscht. Ohne ein Prophet zu seyn, läfst sich vorhersagen, dafs man in wenigen Jahren an der Stelle der Formeln, die er für die Thierbestandtheile gegeben hat und die er für immer festgestellt glaubt, ganz andere haben wird; es wird mit allen diesen Analysen gehen wie mit denen, welche er vom Pflanzenschleim, Pectin, Glycocoll und anderen gemacht hat, für deren Richtigkeit die Geschicklichkeit eines Chemikers eine Zeitlang als Bürgschaft angenommen wird, die aber aufhört es zu seyn, sowie sich die genauere Forschung diesen Stoffen zulenkt.

Wenn sich zu solchen falschen Methoden und Untersuchungsweisen noch irrige theoretische Ansichten gesellen, die den überzeugendsten Gründen der Wahrheit den Zugang verschliefsend, mit aller Heftigkeit und Hartnäckigkeit, die eben ein Maas für die Schwäche dieser Ansichten abgiebt, vertheidigt werden, so wird das Gebiet der Forschung zu einem Tummelplatz der eigensüchtigsten Leidenschaften, aber an ein Voranschreiten ist unter solchen Umständen nicht zu denken.

Eine theoretische Ansicht in der Naturwissenschaft ist niemals an sich selbst wahr, sie ist nur wahr für die Zeit, in der sie sich geltend macht; sie ist der nächste und wahrste Ausdruck für die Erfahrungen und Beobachtungen dieser Zeit. So wie sich die Erfahrungen erweitern und ändern, so erweitert

und ändert sich auch dieser Ausdruck, er hört für eine spätere Zeit auf wahr zu seyn, insofern eine Menge neu hinzugekommener Erfahrungen nicht mehr darin eingeschlossen werden können. Ganz anders verhält es sich z. B. mit der sogenannten Proteïntheorie, die zu den eben gedachten theoretischen Ansichten nicht gerechnet werden kann, da sie, auf ganz irrige und mifsverstandene Beobachtungen gestützt, in sich selbst keinen Haltpunkt hatte, und von denen, welche mit ihrer chemischen Grundlage genau bekannt, Niemals als ein Ausdruck für die Erfahrungen einer gegebenen Zeit angesehen wurde.

In dem 58. Bd. der Annal. der Chem. und Pharm. S. 129 ff. hat Hr. Laskowski bereits die analytischen Gründe, die gegen diese Theorie sprechen, weitläuftig entwickelt, und es ist hier der Ort, die Mangelhaftigkeit der theoretischen Gesichtspunkte, auf die sie sich stützt, oder eigentlich nicht stützt, hervorzuheben.

Die Resultate der Elementaranalyse des Fibrins, Albumins und Käsestoffs, erregten vor zehn Jahren die ihnen gebührende Aufmerksamkeit; indem sie darzuthun schienen, dafs diese drei Stoffe einerlei Zusammensetzung besitzen, gewann die Vorstellung über den Verdauungs- und Ernährungsprocefs eine grofse Einfachheit; sie trugen dazu bei, die Wichtigkeit der chemischen Zusammensetzung bei Besprechung physiologischer Fragen einleuchtend zu machen.

Das ebenerwähnte Resultat der Elementaranalyse hatte zwei Nachtheile zur Folge. Der eine war, dafs man zu glauben geneigt wurde, die gleiche Zusammensetzung der schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrung und der Bestandtheile des Blutes sey für die Auffassung und Erklärung des Verdauungsprocesses *nothwendig*. Aber theoretisch ist diese Gleichheit nicht nothwendig, sie ist nur erleichternd für die Forschung gewesen. Wenn eine chemische Anziehung die Bildung einer Verbindung zur Folge hat, so ist es für den chemisch activen, den anziehenden Körper völlig gleichgültig, ob die

Atome, die er anzieht, eine Gruppe bilden, welche durch ihre eigene Anziehung zusammengehalten ist, oder ob diese Atome nebeneinander lagern, ohne miteinander verbunden zu seyn; für die Herstellung der Verbindung handelt es sich nur darum, ob die anziehende Kraft gröfser ist, als wie die Widerstände, die sich ihrer Aeufserung (d h. der Verbindung) entgegensetzen. Ist die anziehende Kraft gröfser, so treten die angezogenen Elemente in die Verbindung ein, ganz gleichgültig, ob sie einem, oder zwei, oder drei zusammengesetzten Atomen angehören, und das Resultat ist genau dasselbe, wie wenn sich der anziehende Körper mit einer Gruppe von miteinander verbundenen Atomen vereinigt hätte.

Die Blausäure z. B. mischt sich in jedem Verhältnifs mit Wasser, ähnlich wie diefs eine Menge Flüssigkeiten thun, die sich mischen, ohne eine chemische Verbindung zu bilden; aber wenn sich die Wasser- und Blausäureatome in einer gewissen Nähe befinden und wir Salzsäure zu dieser Mischung bringen, so verhält sich dieses Gemenge, wie wenn es eine Verbindung von Ammoniak mit Ameisensäure wäre; die Salzsäure wird zu Salmiak, die übrigen Elemente treten zu Ameisensäure zusammen. Der Stickstoff der Blausäure und der Wasserstoff des Wassers, zwei Elemente, die zwei ganz verschiedenen Verbindungen angehören, verhalten sich gegen die Salzsäure, wie wenn sie miteinander den zusammengesetzten Atom bildeten, den wir Ammoniak nennen.

In ähnlicher Weise würde durch die Analyse, die Bildung der Blutbestandtheile erklärbar gewesen und erklärt worden seyn, auch wenn die Nahrung anstatt eines schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheils deren zwei oder drei, der eine den Schwefel, der andere den Stickstoff und der dritte den fehlenden Kohlenstoff enthalten hätte.

Von dieser Idee der Nothwendigkeit einer Gleichheit der chemischen Zusammensetzung beherrscht, wurde zuerst **Mulder**

verleitet, in dem Fibrin ein, dem Albumin und Käsestoff gleiches Verhältnifs von Stickstoff- und Kohlenstoffatomen, trotz der entgegenstehenden Analysen von Gay-Lussac und Thénard, von Michaelis, von Vogel und Fellenberg, die alle im Fibrin mehr Stickstoff ergeben hatten, anzunehmen, und dieses Beispiel, oder vielmehr die Macht des Autoritätsglaubens, wirkte auf einige seiner Nachfolger zurück, welche dadurch verleitet wurden, die gröfsere Anzahl ihrer richtigen Analysen als unrichtig zu verwerfen und ihren mangelhaften den Vorzug zu geben.

Der zweite und weit gröfsere Nachtheil war die irrige Vorstellung über die chemische Constitution der genannten drei Thiersubstanzen, die man aus ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung zu erschliefsen sich berechtigt glaubte.

Die Frage nach der Art und Weise, wie die Elemente des Fibrins, Albumins und Käsestoffs geordnet sind, gehört zu den interessantesten und wichtigsten der Thierchemie. Diese drei Körper besafsen (man glaubte diefs damals noch für das Fibrin) einen gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei einer grofsen Verschiedenheit in ihren physikalischen Eigenschaften. Man kannte aber längst Gruppen von Verbindungen, die sich diesen drei Thiersubstanzen ähnlich verhalten, Verbindungen, die bei vollkommen gleicher Zusammensetzung die gröfsten Abweichungen in ihren Eigenschaften zeigen, die Gleichheit ihrer Zusammensetzung war defshalb nicht auffallend. Bei allen isomerischen Substanzen hatte die nähere Untersuchung ergeben, dafs die Elemente derselben ungleich geordnet waren, und dafs mithin die chemische Constitution derselben eben so sehr, als wie ihre physikalischen Eigenschaften, von einander abweichen. Obwohl procentisch gleich zusammengesetzt, war ihr Atomgewicht, oder die Producte ihrer Zersetzung, oder ihr specifisches Gewicht im Gaszustand etc. verschieden, die Ungleichheit ihrer chemischen Constitution war parallel der Abweichung in ihren physikalischen Eigenschaften.

Was war nun nach diesen vorhergegangenen Erfahrungen der Grund der grofsen Unähnlichkeit in ihren Eigenschaften bei den genannten Thiersubstanzen? Waren ihre Elemente ungleich geordnet, ihre Spaltungs- oder Zersetzungsweise verschieden, so gab diefs natürlich kein Hindernifs ab, um den Uebergang des einen in den andern, des Käsestoffs oder Fibrins in Albumin oder des Albumins in Käsestoff und Fibrin wahrscheinlich zu finden, da uns das Verhalten der isomeren Substanzen gelehrt hatte, dafs bei vielen, auch bei der ungleichsten chemischen Constitution, diese Umwandlungen der einen in die andere wirklich Statt haben. Alles diefs wurde nicht untersucht. Derjenige, welcher dieses Feld der Forschung, was so reiche Früchte versprach, eröffnete, nahm, gestützt auf die mangelhaftesten Versuche, an, dafs in diesen drei Thiersubstanzen die genannten vier Elemente in ganz gleicher Weise zu einer Gruppe geordnet seyen, die einen für sich darstellbaren Körper bilden, der mit dem Namen Proteïn bezeichnet wurde. Die chemische Constitution dieser Gruppe als gleich angenommen, was war nun jetzt der Grund ihrer so ungleichen Eigenschaften? Diesen Grund suchte man in einem fünften Element oder in einer zweiten Gruppe.

Es zeigte sich nämlich, dafs alle diese Thiersubstanzen eine gewisse Menge Schwefel enthalten; man nahm an, dafs einige davon noch eine gewisse Menge Phosphor enthielten, und man schrieb diesem Schwefel oder Schwefel- und Phosphorgehalt (welcher letztere in keiner Weise bewiesen ist) die Ursache der Abweichung in ihren Eigenschaften zu. Man schaffte sich in dieser Weise ein organisches Radical, oder einen den Radicalen ähnlichen Körper, welches durch Zusammentreten von zwölfhundert einzelnen Atomen entstanden war, eine Gruppe von zwölfhundert Atomen, deren physikalischer Character bestimmt werde durch Hinzutreten eines oder mehrerer Atome Schwefel, oder Schwefel und Phosphor. Dieser Ansicht zur Stütze, hatte man ein für eine Schwefelverbindung unmögliches Verhalten

erfunden. Derselbe Schwefel, der in diesen Verbindungen eine so auffallende Verschiedenheit bedingte, er war so lose mit dem Proteïn verbunden, wie diefs etwa Statt findet in einem Gemenge von Sägespänen mit Schwefel. Man setzte voraus, dafs wenn diese Thiersubstanzen mit einem Alkali behandelt werden, der Schwefel in diesem Fall gerade so sich von dem Proteïn trenne, wie wenn er gar nicht damit vereinigt gewesen sey, er löse sich auf in der Form von Schwefelkalium und von unterschwefligsaurem Kali; das Proteïn werde hierdurch frei und löse sich ebenfalls in dem überschüssigen Kali, und wenn diese alkalische Flüssigkeit jetzt mit einer Säure gesättigt werde, so erhalte man den Grundstoff dieser Thiersubstanzen in der Form eines gelatinösen Niederschlags. Die Idee des Schwefel- oder Schwefel- und Phosphorproteïn führte von selbst auf eine Reihe von Proteïnoxyden, auf eine Anzahl von imaginären Stoffen, die dann, wie das Phlogiston ehemals in chemischen Processen, jetzt in dem Lebensprocefs die Alles bedingende und vollbringende Rolle übernahmen.

Wir wollen nun sehen, zu welchen Wahrheiten diese Vorstellung geführt hat, und wie sie die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Thiersubstanzen erklärt. In dem citirten neuesten Werken des Hrn. Mulder findet sich S. 316 die Constitution der Proteïnverbindungen zusammengestellt:

Krystallin enthält auf	15 Proteïn	1	Aeq. Schwefel				
Caseïn „ „	10 „	1	„	„			
Pflanzenleim „	10 „	2	„	„			
Albumin aus Eiern	10 „	1	„	„	und	1	Phosphor
Fibrin	10 „	1	„	„	„	1	„
Albumin des Blutes	10 „	2	„	„	„	1	„

Wir sind jetzt zum Endziel dieser Theorie gelangt und die Frage, welchen Aufschlufs sie uns gab, erledigt sich durch die blofse Ansicht dieser Zusammensetzungen von selbst.

Das Albumin des Blutes, dessen Eigenschaften mit denen

des Albumins der Eier in physikalischer, sowie in chemischer Beziehung so übereinstimmend sind, es enthält doppelt so viel Schwefel als dieses. Die gleichen Eigenschaften sind demnach vergesellschaftet einer ungleichen Zusammensetzung, es kann hieraus kein anderer Schlufs gezogen werden, als dafs der Schwefel, dessen Menge abweicht, ohne einen Einflufs ist auf diese Eigenschaften.

Was ist aber die Ursache der so grofsen Verschiedenheit in den Eigenschaften des Fibrins und des Albumins der Eier? ist es der Schwefel oder Phosphor? *Nein, diese Körper enthalten einerlei Mengen Proteïn, Schwefel und Phosphor.*

Diefs ist der Erwerb, den die Thierchemie in elf Jahren in Beziehung auf die chemische Constitution der Blutbestandtheile gemacht hat; wir wissen jetzt so viel davon, als wir vor vierzig Jahren wufsten, ganz abgesehen davon, dafs die Annahme des auf die leichtsinnigsten Versuche gestützten Phosphorgehaltes im Albumin und Fibrin, die Erklärung des Uebergangs des Caseïns der Milch, in Blut, schlechterdings unmöglich machte.

Jedermann, der sich die Mühe nimmt, das sogenannte Proteïn nach den Angaben Mulder's darzustellen, mufs sogleich wahrnehmen, dafs der Schwefel in dem Fibrin, Albumin und Caseïn in zweierlei Formen enthalten ist.

Wenn wir uns denken, dafs diese Stoffe aus mehreren Gruppen von Atomen bestehen, von denen zwei Schwefel enthalten, so giebt die Wirkung der Alkalien darauf zu erkennen, dafs sich der Schwefel in der einen Schwefelverbindung verhält, wie der Schwefel im Cystin, ihr Schwefel tritt an das Kalium, der Sauerstoff des Kalis tritt an seinen Platz, die andere Schwefelverbindung bleibt unter diesen Umständen ungeändert, und der darin enthaltene Schwefel verhält sich ähnlich wie der im Taurin der Galle — dafs zuletzt die erstere in dem Albumin des Blutserums, die andere in dem Käsestoff in vorwaltender Menge enthalten sind.

Wenn man die Note liest, die ich (Bd. LVII S. 133 d. Annal.)

vor dreizehn Monaten über diese Verhältnisse bekannt gemacht habe, so wird man zugeben müssen, dafs es unmöglich ist, den Urheber der Proteïntheorie auf eine schonendere Weise auf seinen Irrthum aufmerksam zu machen und ihm Gelegenheit darzubieten, seine Versuche zu wiederholen. Was von seiner Seite darauf geschah, beweist die neuerlich von ihm publicirte Schrift, welche ich einer näheren Berücksichtigung nicht werth halte, da er darin viel besser, wie ich es konnte, seinen Standpunkt als Chemiker und Naturforscher Jedermann vor Augen gebracht hat.

Es hat sich jetzt in Folge der genaueren Untersuchungen von Laskowski, Rüling, Verdeil, Walther, Fleitmann herausgestellt, dafs der Schwefelgehalt der Blutbestandtheile drei-, in manchen Fällen viermal gröfser ist, als wie die anscheinend festgestelltesten Analysen des Urhebers der Proteïntheorie ergeben haben; es hat sich gezeigt, dafs ein schwefelfreier Körper von der Zusammensetzung des Proteïns nach den von Mulder bekannt gemachten Darstellungsmethoden nicht erhalten wird, dafs das Fibrin von dem Albumin in seiner Zusammensetzung verschieden ist, dafs das Albumin der Eier nicht weniger, sondern mehr Schwefel enthält, wie das Albumin des Blutes, was die Entwickelung von Schwefelwasserstoff in den Versuchen mit dem ersteren über die künstliche Verdauung hinlänglich erklärt. Die Untersuchung der Producte, welche der Käsestoff durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure liefert, unter welchen, wie Hr. Bopp gefunden hat, Tyrosin und Leucin die gröfste Menge ausmachen, sowie die genaue Ermittelung der Producte, welche die Blutbestandtheile, der Käsestoff und die Leimsubstanz in Oxydationsprocessen liefern, unter denen Bittermandelöl, Buttersäure, der Aldehyd der Essigsäure und Buttersäure, Baldriansäure, Valeronitril, Valeracetonitril die merkwürdigsten sind, eröffnen ein neues und reiches Feld von zahllosen Beziehungen der Nahrung zu dem Verdauungsprocefs und der Wirkung der

Arzneien in Krankheitszuständen; Entdeckungen der wunderbarsten Art, an die vor wenigen Jahren Niemand denken konnte, und die Untersuchung, die ich jetzt beschreiben will, dürfte wohl dazu beitragen, die Hoffnungen der Chemiker und Physiologen zu beleben und sie ermuthigen, ihre Thätigkeit mehr, als diefs bisher geschehen, diesem Gebiete zuzuwenden.

Es ist seit langem bekannt, dafs das Fleich frisch getödteter Thiere das blaue Lackmuspapier röthet, ohne dafs man über die Natur der freien Säure, welche diese Röthung bedingt, etwas Zuverlässiges weifs. In seiner ausführlichen Untersuchung der Fleischflüssigkeit bemerkt Berzelius hierüber folgendes *):

»Wird die (aus der Muskelsubstanz durch Auspressen er- »haltene) Flüssigkeit, woraus sich das Albumin und der Farb- »stoff coagulirt haben, nach dem Filtriren abgedampft, so hinter- »läfst sie ein gelbbraunes Extract, woraus Weingeist die Hälfte „und darüber mit gelber Farbe löst. Nach dem Verdunsten des- „selben bleibt eine extractartige, mit Kochsalzkrystallen gemengte »Masse, welche stark sauer reagirt und dessen ungeachtet nach »dem Verbrennen eine Asche hinterläfst, welche kohlensaures »Alkali enthält und also zeigt, dafs die Masse eine theils freie, „theils mit Alkali verbundene brennbare Säure enthalten habe. »Vermischt man die Alkohollösung mit einer Lösung von Wein- »säure in Alkohol, so werden Kali, Natron und Kalk als wein- »saure Salze abgeschieden und in der spirituösen Lösung bleibt, »aufser Weinsäure und Salzsäure, eine verbrennliche Säure ge- »löst. Man digerirt die Flüssigkeit mit feingeriebenem kohlen- „saurem Bleioxyd, bis sie sich bleihaltig zeigt, dunstet ab, schlägt »das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff nieder, kocht die saure »Flüssigkeit mit Blutkohle und dampft ab.

*) Handbuch IX. Bd. S. 578.

»Hierbei bleibt ein farbloser, scharf saurer Syrup, welcher »alle Eigenschaften der Milchsäure besitzt, jedoch noch einen »extractartigen Stoff eingemengt enthält.“

Diefs ist im Wesentlichen, was über die Natur der in den Muskeln vorhandenen freien Säure bekannt ist.

In seiner Untersuchung des Harns und der Milch kam Berzelius bei Anwendung eines ähnlichen Verfahrens ebenfalls auf scharf saure, extractartige Substanzen, deren Eigenschaften und Verhalten er ebenfalls durch einen Gehalt von Milchsäure erklärte.

Ob diese Angaben in dem gegenwärtigen Augenblick als Beweise für die Existenz der Milchsäure (derjenigen Säure, die wir jetzt Milchsäure nennen) in dem thierischen Organismus angesehen werden können, dürfte sich am Zuverlässigsten aus den Ansichten entnehmen lassen, welche Berzelius zur Zeit seiner Untersuchung (1807), sowie später (1823 und 1828) über die Natur der Milchsäure hatte.

Bei Gelegenheit des Berichtes über Daniell's Lampensäure bemerkt Berzelius*) : „Diese Untersuchungen machen es sehr „wahrscheinlich, dafs auch die Milchsäure, welche so häufig im „Thierreich vorkommt und deren Verschiedenheit von der Essig- »säure ich in einer älteren Arbeit zu beweisen gesucht habe, »nichts anderes ist, als eine ähnliche Verbindung von Essigsäure »mit einem eigenthümlichen thierischen Stoff, der in ihre Salze „eingeht und der ihre Abweichungen von den essigsauren her- „vorbringt, der ferner die Verflüchtigung der Säure verhindert, „so lange er noch nicht zerstört ist. Eine weitere Anleitung »zu dieser Vermuthung giebt der Umstand, dafs concentrirte „Milchsäure, wenn sie mit kaustischem Ammoniak gesättigt und

*) Jahresbericht 2r. Jahrgang S. 72.

»dann erhitzt wird, deutliche Dämpfe von essigsaurem Ammoniak „entwickelt und dabei sauer wird.«

In dem siebenten Jahrgang seines Jahrberichtes bemerkt Berzelius bei der Besprechung von Tiedemann und Gmelin's wichtigen Untersuchungen über die Verdauung, bei Gelegenheit der Anführung des essigsauren Kalis als Bestandtheil des Speichels S. 299 : »Sie (die Herren T. und Gm.) nehmen so„wohl auf Fourcroy's und Vauquelin's Autorität, als auch »auf eigene und, wie sie angeben, auch auf meine Versuche „gestützt, an, dafs die Milchsäure nur eine durch eine thie»rische Substanz verunreinigte Essigsäure sey. In der That »habe ich Versuche angestellt, um die Milchsäure in Essigsäure »und eine andere Substanz zu zerlegen; ich weifs aber nichts »davon, dafs mir diefs je geglückt sey, und so lange sich daraus »nicht Essigsäure ohne zerstörende Destillation erhalten oder »Milchsäure sich aus Essigsäure und einer thierischen Substanz „zusammensetzen läfst, so lange thut man am besten, den Namen »Milchsäure beizubehalten; denn ist die Milchsäure eine chemische „Verbindung mit einem thierischen Stoff, der in die Zusammen„setzung der Salze mit eingeht und die Essigsäure verhindert, „bei der Destillation überzugehen, so wäre es ebenso unrecht, »diese Salze essigsaure zu nennen, als wenn man die Sulpho„vinate, die Nitroleucate etc. schwefelsaure oder salpetersaure »Salze nennen wollte.“

In seiner letzten Untersuchung *) beschreibt Berzelius einige Versuche, aus denen erschlossen werden konnte, dafs die Milchsäure keine Essigsäure enthielt, und er schliefst seine Untersuchung mit folgenden Worten : »Künftige Untersuchungen „müssen hauptsächlich zum Augenmerk haben, ob das, was „Milchsäure genannt worden ist, ein Gemenge von zwei Säuren „sey, die einander ähnlich sind, aber doch verschiedene Salze geben.

*) Annal. der Pharm. Bd. I S. 1 1832.

Aus den angeführten Stellen ergiebt sich, dafs zur Zeit, wo man anfing die Milchsäure unter die Bestandtheile der Muskelflüssigkeit zu zählen, die Eigenschaften der Säure, die wir jetzt mit diesem Namen bezeichnen, so gut wie unbekannt waren, so unbekannt, dafs man die von Braconnot in dem Reiswasser und Runkelrübensafte sich bildende Säure für eine eigenthümliche Säure hielt, bis L. Gmelin ihre Identität mit der Säure in sauer gewordener Milch bewies und C. Mitscherlich seine Methode beschrieb, die Milchsäure aus saurer Milch vollkommen rein zu erhalten.

Es ist klar, dafs die auf einer so ungewissen und schwankenden Grundlage vor vierzig Jahren gemachte Annahme der Milchsäure in dem thierischen Körper in unserer Zeit keine Geltung mehr haben konnte, um so weniger, da nach Berzelius sich kein Chemiker mit der näheren Untersuchung oder der Beweisführung, dafs die in den Muskeln vorkommende Säure identisch sey mit der Säure, die sich in saurer Milch findet, beschäftigt hat. Diese Identität oder überhaupt das Vorhandenseyn einer stickstofffreien Säure als Bestandtheil des lebenden Thierkörpers wurde noch unwahrscheinlicher und zweifelhafter, da die genauere Untersuchung des Harns, in welcher Milchsäure als Bestandtheil angenommen worden war, die Abwesenheit derselben erwiesen hatte.

Ich hielt die Ermittelung der in der Hauptmasse des Körpers verbreiteten Säure für um so wichtiger, weil sie allein Aufschlufs zu geben vermochte über die Natur und den Ursprung der an der Verdauung Antheil nehmenden Säure. Die Säure des Magensaftes wird nicht während der Verdauung aus den Bestandtheilen der Speisen gebildet, die für sich nicht sauer sind, sie wird von den Magenwänden auch im nüchternen Zustande abgesondert. War diese Säure ein Bestandtheil des Blutes, so mufste sie im Blute oder in irgend einem anderen Theile des Körpers nachweisbar seyn.

Auf qualitative Untersuchungen gestützt, haben zwar mehrere französische Chemiker die Säure des Magensaftes für Milchsäure erklärt, aber die Reactionen, welche die Gegenwart der Milchsäure beweisen sollten, gehören entweder der Milchsäure nicht an *), oder es sind solche, welche die Milchsäure mit einer Menge von anderen Säuren, namentlich mit Phosphorsäure, die in thierischen Flüssigkeiten niemals fehlt, theilt.

Als ein Bestandtheil der Fleischbrühe wurde von Chevreul im Jahr 1835 unter dem Namen Kreatin (von κρέας, Fleisch) ein neuer Körper beschrieben, der sich durch seine Eigenschaften wesentlich von den bereits bekannten unterschied; er hatte denselben durch Behandlung des durch Abdampfen im luftleeren Raum erhaltenen Rückstandes der Fleischbrühe mit Alkohol in sehr geringer Menge erhalten.

Die von diesem berühmten Chemiker beobachteten Eigenschaften des Kreatins sind folgende: »Das Kreatin zeichnet sich »durch die Durchsichtigkeit seiner Krystalle aus, welche recht„winkliche Prismen von Perlmutterglanz darstellen, es ist schwerer »wie Salpetersäure von 1,34 specifischem Gewicht und leichter »wie Schwefelsäure von 1,84 Dichtigkeit; es ist ohne Wirkung „auf Pflanzenfarben; seine wässerige Lösung wird durch Chlor»barium, durch oxalsaures Ammoniak, salpetersaures Silberoxyd, »schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenvitriol, Bleiessig und Platin„chlorid nicht gefällt. 1000 Thle. Wasser von 15° lösen 12,04 „Kreatin, Weingeist von 0,804 löst etwa ein halb Tausendtel. »Die Auflösung in Salpetersäure entwickelt, erwärmt, salpetrige „Säure und hinterläfst nach dem Verdampfen einen Rückstand, »welcher mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt und in »kleinen Körnern krystallisirt. Das Kreatin löst sich in Salz»säure, die Auflösung giebt beim Abdampfen farblose dendri„tische Krystalle, welche Platinchlorid nicht fällen.

*) Siehe Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXI S. 216.

„In seiner wässerigen Lösung zersetzt sich das Kreatin, „wiewohl langsam, man bemerkt einen deutlichen Ammoniak- „geruch und einen faden Geruch; die Flüssigkeit verliert an „ihrer Durchsichtigkeit.

„In einer kleinen Glasröhre erhitzt, knistert das Kreatin, ent- „wickelt Wasser, verliert seine Durchsichtigkeit und wird matt, „schmilzt sodann, ohne sich zu färben, zersetzt sich zuletzt „unter Entwickelung von Ammoniak und einem Geruch nach „Blausäure und Phosphor, es verdichtet sich in dem oberen Theil „des Röhrchens ein gelber Dampf, theils in flüssiger Gestalt, „theils in festem und krystallinischem Zustande. Der kohlige „Rückstand ist gering, er hinterläfst nach der Einäscherung nur „eine Spur von Asche, welche frei von Kochsalz ist.

„Das Kreatin enthält Krystallwasser, welches bei 100° weg- „geht, seine entfernten Bestandtheile sind Kohlenstoff, Wasser- „stoff, Stickstoff und Sauerstoff, in Verhältnissen, welche nicht „bestimmt worden sind *).“

Chevreul vergleicht es mit dem Asparagin und zeigt, dafs es mit diesem nicht verwechselt werden kann; er bemerkt hierbei, dafs das Kreatin unter dem Einflufs von Baryt eine Säure giebt, welche sehr verschieden von der Asparaginsäure ist. Vielleicht, fügt er hinzu, ist es ein Ammoniaksalz, gebildet durch die Verbindung von Ammoniak mit einer organischen Säure.

Nachdem Chevreul seine Beobachtung über das Vorkommen des Kreatins mitgetheilt hatte, versuchten mehrere Chemiker diesen Stoff wieder zu gewinnen. Berzelius bemerkt in seinem Handbuch **) hierüber folgendes: „Nachdem „Chevreul's Entdeckung bekannt geworden war, habe ich es „vergebens versucht, diesen Körper aus ungekochtem Ochsen- „fleisch darzustellen; ich habe inzwischen Gelegenheit gehabt,

*) Journal de Pharm. T. XXI p. 236.

**) IX. Bd. 1840 S. 580.

„das Kreatin bei diesem ausgezeichneten Chemiker zu sehen.
„Es scheint also mehr ein zufälliger Bestandtheil zu seyn, dessen
„Gegenwart von Umständen bei der Fütterung des Rindviehs
„abhängt und also zuweilen gefunden wird und bei anderen
„Gelegenheiten fehlt. Würde man es nun in der Flüssigkeit
„finden, in welcher Rindfleisch gekocht worden ist, so wäre es
„offenbar ein Product der Metamorphose." Wöhler bemerkt
in einer Anmerkung hierzu: „Ich habe diese Substanz aus der
„Fleischbrühe von 8 Pfund Rindfleisch in gelblichen Krystallen
„angeschossen erhalten, es ist nicht Allantoin, wie ich ver-
„muthete."

In seiner Untersuchung der Muskeln des Alligators sagt Schlofsberger *): „Das im Wasserbad eingedampfte Filtrat
„(des wässerigen bis zum Coaguliren des Albumins erhitzten
„Auszugs des Alligatorfleisches) stellte einen bratenartig rie-
„chenden, bräunlich gelben, ziemlich sauer reagirenden Syrup
„dar, wie man ihn, ein Gemisch der verschiedensten Extractiv-
„stoffe, mit dem Namen Osmazom bei den gewöhnlichen Fleisch-
„arten begreift. Warmer Alkohol löst eine ansehnliche Menge
„mit gelber Farbe und setzte beim Erkalten kleine kubische,
„gelbliche Krystalle ab, die sich durch Wasser, besser durch
„Alkohol auswaschen liefsen. So gereinigt, verhielten sie sich
„durchaus wie Chevreul's Kreatin. Sie werden beim Erhitzen
„weifs, undurchsichtig, darauf schmolzen sie unter Ausstofsen
„eines gelben Dampfes und ammoniakalisch-brenzlichen Geruchs
„und hinterliefsen eine Kohle, die nach langem Rothglühen nur
„ganz wenig Asche hinterliefs. Beim Erhitzen mit Salpetersäure
„auf dem Platinblech und Uebergiefsen mit Ammoniak, gaben
„sie einen Augenblick eine schön hochgelbe Färbung, die aber
„schnell in's Braune überging; in starker Salpetersäure aber
„lösten sie sich unter Entwickelung von gelben Dämpfen, beim

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX S. 343.

„Abdampfen blieb dann ein weifser Rückstand. Durch salpeter-„saures Silber, Bleizucker und Barytsalze entstand in der wäs-„serigen Lösung keine Fällung. Leider reichte die Quantität zu „keiner Elementaranalyse hin, da aus mehreren Pfunden Fleisch „kaum 150 Milligrammen erhalten wurden. Jedenfalls“, fährt Dr. Schlofsberger fort, „wäre es wünschenswerth, von neuem „nach diesem sonderbaren Körper zu fahnden, den Chevreul „in der Fleischbrühe der holländischen Compagnie entdeckte, „Berzelius und Simon aber nicht wieder auffinden konnten; „auch ich begegnete ihm bei meinen vielfältigen Fleischanalysen „im Jahr 1838 nicht, obgleich ich ausdrücklich nach ihm suchte. „Wöhler hat eine kleine Quantität aus Ochsenfleisch erhalten „und festgestellt, dafs es kein Allantoin ist. Es scheint demnach „in den Flüssigkeiten der Muskelsubstanz für gewöhnlich nicht, „oder nur in so kleiner Quantität vorzukommen, dafs es nicht „aufgefunden werden kann. Immerhin aber bleibt die Nach-„weisung dieses durch seine Krystallisirbarkeit und sein ganzes „chemisches Verhalten wohl charakterisirten Körpers in dem „Fleisch so ganz einander entfernt stehender Thiere (Rind und „Krokodill) bemerkenswerth.“

Diefs ist im Wesentlichen Alles, was durch die Untersuchung über Milchsäure und Kreatin bekannt geworden ist. Was die übrigen Materien betrifft, welche man als Bestandtheile des Fleisches in den chemischen Werken angegeben findet, so kann ich mich, wie ich glaube, weiterer Citationen entheben, da ihr näheres Verhalten nicht weiter erforscht ist und sie aufser der Fähigkeit, durch Bleizucker, Bleiessig, Sublimat, Gerbsäure oder Zinnsalz gefällt zu werden, keine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten darbieten.

In dem Anfange meiner Arbeit gelang es erst nach vielen vergeblichen Versuchen, eine kleine Menge Kreatin aus der Fleischflüssigkeit des Huhns zu erhalten, und die Prüfung seines

chemischen Verhaltens zeigte sehr bald, dafs dieser Körper beim Verdampfen der Fleischflüssigkeit in Folge einer Veränderung, die er durch die vorhandene freie Säure erfährt, seine Krystallisirbarkeit verliert, wodurch seine Scheidung und Gewinnung sehr erschwert wird. Die Darstellung der in dem Fleisch sehr bald erkannten stickstofffreien Säure war anfänglich mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden, und es hat zuletzt nur die genauere Bekanntschaft mit den anderen in der Fleischflüssigkeit vorkommenden Stoffen zu den einfachen Methoden ihrer Darstellung und Scheidung geführt, welche in dem Folgenden in der Aufeinanderfolge beschrieben werden sollen, wie sie sich dem Beobachter darbieten.

Wenn feingehacktes Fleisch frisch getödteter Thiere mit kaltem destillirtem Wasser ausgezogen wird, so erhält man eine roth oder röthlich gefärbte Flüssigkeit von dem Geschmack, welcher dem Blut verschiedener Thierklassen eigenthümlich ist. Wird diese Flüssigkeit in einem Wasserbade erhitzt, so coagulirt zuerst, wie Berzelius bereits beobachtet hat, das Albumin und die Flüssigkeit behält ihre rothe Farbe. Das Albumin scheidet sich als kaum gefärbtes Gerinnsel gallertartig zuletzt in dichteren Flocken ab, und erst bei höherer Temperatur tritt die Scheidung des Farbstoffs ein. Man kann sehr deutlich die Grenze erkennen, wo das Albumin sich getrennt hat, während der rothe Farbstoff noch in Lösung sich befindet; ein abermaliges Aufkochen in einem Silber- oder Porcellangefäfse genügt zuletzt, um allen Farbstoff im geronnenen Zustande abzuscheiden, und man erhält eine leicht filtrirbare Flüssigkeit, welche Lackmus stark röthet. Das durch die Hitze abgeschiedene Albumin, sowie der Faserstoff und das Zellgewebe, reagiren ebenfalls sauer, und diese Beschaffenheit läfst sich durch Waschen mit Wasser nicht hinwegnehmen. Beim Kochen mit Wasser wird der ausgelaugte Fleischrückstand undurchsichtig, milchweifs, hornartig hart und

das Wasser erhält jetzt durch aufgelöste Leimsubstanz die Eigenschaft, nach gehöriger Concentration in der Kälte zu einer Gallerte zu gerinnen.

Wenn man die löslichen Bestandtheile der Muskelsubstanz ohne grofsen Verlust und mit Vermeidung zu grofser Wassermengen gewinnen will, so läfst sich eine gute Presse nicht entbehren. Man kann zwar nach dem anzugebenden Verfahren jeden einzelnen der beschriebenen Stoffe mit Leichtigkeit darstellen, aber es ist nicht rathsam, weniger wie 8 — 10 Pfund in Arbeit zu nehmen. Man darf sich nur erinnern, dafs das Fleisch 76 — 79 pC. Wasser und 2 — 3 pC. Albumin enthält und nach dem Auslaugen mit Wasser 17 — 18 pC. Fleischfaser hinterläfst, um einzusehen, dafs man auch bei Anwendung von zehn und mehr Pfund Fleisch immer nur mit verhältnifsmäfsig geringen Mengen arbeitet.

Angenommen, man habe 10 Pfund Fleisch zur Verarbeitung bestimmt, so nimmt man die Hälfte davon, übergiefst sie mit 5 Pfund Wasser, knetet die Mischung mit den Händen sorgfältig durch und prefst sie in einem Sack von grober Leinwand so gut wie möglich aus. Der einmal geprefste Rückstand wird mit 5 Pfund Wasser zum zweitenmal sorgfältig gemischt und wieder ausgeprefst. Die Flüssigkeit der ersten Pressung wird zur weiteren Bearbeitung zur Seite gestellt, die der zweiten Pressung dient zur Ausziehung der anderen Hälfte des frischen Fleisches. Man behandelt in gleicher Weise die erste Hälfte des Fleisches mit 5 Pfund Wasser zum drittenmal und bringt die durch Pressung erhaltene Flüssigkeit zur zweiten Ausziehung der anderen Hälfte; die letztere wird zum drittenmal mit reinem Wasser aufquellen lassen und ebenfalls geprefst.

Alle vereinigten Flüssigkeiten werden, um Stückchen Fleischfaser zurückzuhalten, durch ein reines Tuch geseiht, dann in einen grofsen Glaskolben gebracht, dieser in einen Kessel mit Wasser gesetzt, letzteres allmälig bis zum Sieden erhitzt und in

dieser Temperatur erhalten, bis der Fleischauszug seine Farbe verloren hat und Albumin und Farbstoff als Gerinnsel abgeschieden sind. Wenn eine herausgenommene Probe, in einer Glasröhre zum Sieden erhitzt, klar bleibt und keine Flocken mehr abscheidet, so ist diese Operation beendigt.

Bei manchen Fleischsorten ist es nothwendig, zur Abscheidung des letzten Restes von Farbstoff, nach dem Gerinnen des Albumins, die Flüssigkeit aus dem Kolben zu nehmen und in einem Silber- oder Porcellangefäfse zum Aufwallen zu bringen, was sich um so leichter thun läfst, da das Anhängen und Anbrennen des Gerinnsels an dem Boden des Gefäfses nicht mehr zu befürchten ist. Es ist ferner zweckmäfsig, von dem Fleische das Fett so viel wie thunlich zu sondern, oder Fleisch von mageren Thieren zu wählen, indem das Fett sowohl die Ausziehung des Fleisches mit Wasser, als das Auspressen sehr erschwert. Bei fettem Fleisch versagen die Tücher oder Säcke, worin das Pressen vorgenommen wird, indem sich die Poren mit Fett anfüllen, sehr bald ihren Dienst.

Nach der Abscheidung des Albumins und Farbstoffs wird die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht, das Gerinnsel ausgeprefst und die vereinigten Flüssigkeiten filtrirt.

Die Farbe der erhaltenen Fleischbrühe ist je nach den Fleischarten verschieden, die von sehr blutreichem Fleisch, wie vom Ochsen, Reh, Hasen, Fuchs, giebt eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, die vom Kalb- und Hühnerfleisch und Fisch ist kaum gefärbt.

Für die Gewinnung des Kreatins eignet sich das Fleisch des Wildes und der Hühner am besten. Die Fleischbrühe von den genannten Fleischsorten ist nach dem Filtriren klar und durchsichtig, die vom Pferde und Fisch ist immer trübe; der Geschmack ist bei Allen ziemlich gleich und die Fleischbrühe vom Fuchs ist dadurch nicht unterscheidbar von der vom mageren Ochsenfleische. Die Fleischbrühe vom Marderfleisch besitzt

einen deutlichen Moschusgeruch, der beim Erwärmen und Verdampfen noch hervorstechender wird.

Alle auf die angegebene Art erhaltenen Fleischflüssigkeiten reagiren sauer, was mir um so bemerkenswerther erscheint, als sie aus dem Fleische des Ochsen, Schaafs und Wildes nur mit einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge Blut gemischt erhalten werden können, und das in dem Blute enthaltene Alkali, von welchem seine alkalische Reaction abhangt, dennoch nicht hinreicht, um die frei in der Muskelflüssigkeit vorhandene Säure zu neutralisiren. Ich glaube sogar, dafs wenn man sich in den meisten Thieren alles in den Blutgefäfsen enthaltene Blut mit allen in den Muskeln vorhandenen Flüssigkeiten gemischt denkt, dafs diese Mischung nicht eine neutrale oder alkalische, sondern eine saure Reaction behalten würde. Bei dem Hasen, dessen Blutmenge verhältnifsmäfsig sehr klein ist, ist diefs bestimmt der Fall.

Wenn man die erhaltene klare Fleischbrühe in dem Zustande, den sie nach dem Filtriren besitzt, auf freiem Feuer, auch ohne sie zum Sieden zu bringen, concentrirt, so färbt sie sich allmälig dunkel, zuletzt bleibt ein dunkelbrauner, bratenartig riechender Syrup, in dem sich erst nach langem Stehen Spuren von Krystallen von Kreatin zeigen. Das Braunwerden wird zum Theil dadurch bedingt, dafs sich in der Flüssigkeit ein Absatz von aufgelösten Stoffen befindet, die sich an dem Boden des Gefäfses anhängen und durch die höhere Temperatur in eine dunkelbraune, lösliche Substanz übergehen, aber selbst wenn dieser Absatz vermieden wird, das Abdampfen z. B. im Wasserbade geschieht, so tritt das Gefärbtwerden unausbleiblich ein. Die Hauptursache ist, neben der Temperatur, die in der Flüssigkeit vorhandene freie Säure, welche vor dem Verdampfen hinweggenommen werden mufs.

Zu diesem Zwecke setzt man der Fleischflüssigkeit eine concentrirte Lösung von kaustischem Baryt zu, so lange dadurch

in derselben ein weifser Niederschlag bewirkt wird. Nach dem Zusatz einer gewissen Menge Barytwasser wird die Flüssigkeit neutral oder selbst alkalisch, man darf sich aber hierdurch nicht abhalten lassen, so lange davon hinzuzufügen, als noch eine Trübung erfolgt.

Der sich bildende Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde, und zwar enthält derselbe kein phosphorsaures Bittererdeammoniak, sowie sich denn auch beim Zusatz des Barytwassers kein Ammoniak entwickelt; nur in einer einzigen, von vielen Darstellungen, wurde hierbei eine deutliche Ammoniakentwickelung wahrgenommen.

Der Niederschlag aus der Fleischflüssigkeit vom Huhn löst sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in verdünnter Salzsäure, und in den Fällen, wo schwefelsaurer Baryt zurückbleibt, ist seine Menge im Verhältnifs zum angewandten Fleisch so gering, dafs man die Schwefelsäure, die dadurch als Bestandtheil angezeigt wird, mit voller Sicherheit der beigemischten Blutflüssigkeit zuschreiben kann.

Nach der Trennung des Niederschlags, welcher alle Phosphorsäure der Fleischflüssigkeit enthält, wird diese in flache Porzellanschaalen vertheilt und im Wasser- oder Sandbade mit der Vorsicht concentrirt, dafs sie niemals in's Kochen kommt. Wenn der obere Rand der Schaale heifser wird wie die Flüssigkeit, so trocknet stets an diesen heifsen Stellen ein Theil davon ein, und es entsteht ein dunkelbrauner Ring, der beim Zugiefsen frischer Flüssigkeit sich löst, ohne sie bemerklich zu färben, aber im concentrirten Zustande kommt alsdann die Farbe zum Vorschein. Beim Verdampfen der mit Barytwasser versetzten Flüssigkeit von Hühnerfleisch erhält sich die Klarheit derselben unverändert, nur wenn man einen Ueberschufs von Baryt angewendet hat, bildet sich auf der Oberfläche eine Haut von kohlensaurem Baryt.

Bei dem Verdampfen derselben Flüssigkeit von Ochsenfleisch

entsteht, wenn die Flüssigkeit eine schwache Syrupconsistenz angenommen hat, an ihrer Oberfläche eine schleimige Haut, die sich in Wasser zertheilt, aufquillt, aber ohne sich aufzulösen; beim Kalbfleisch, und namentlich beim Pferdefleisch, folgen sich diese Häute unausgesetzt aufeinander, sie lassen sich wie zusammenhängende Membranen hinwegnehmen und diefs mufs so oft geschehen, als sich ihre Bildung wiederholt.

Wenn die Flüssigkeit auf etwa $^1/_{20}$ ihres Volumens eingeengt ist und eine dickliche Beschaffenheit angenommen hat, stellt man sie an einen mäfsig warmen Ort und überläfst sie dem weiteren Verdampfen; sehr bald sieht man an ihrer Oberfläche kleine, deutliche, kurze, farblose Nadeln entstehen, die sich bei ruhigem Stehen und Erkalten vermehren, so dafs die Wände des Gefäfses allmälig davon bedeckt werden.

Diese Krystalle bestehen aus Kreatin.

Das eben beschriebene Verfahren bezieht sich auf alle genannten Fleischsorten, nur bei dem Fischfleische mufs es etwas abgeändert werden.

Das Fleisch von Fischen läfst sich in feingehacktem Zustande nicht pressen, es quillt mit Wasser zu einer schleimigen Masse auf, welche die Poren der Prefstücher verstopft. Es bleibt bei diesem kein anderer Ausweg, als das Fleisch mit einem doppelten Volum Wasser zu mischen, auf einen Trichter zu werfen und durch allmäliges Aufgiefsen von kleinen Portionen Wasser die Fleischflüssigkeit zu verdrängen. Der Auszug ist farblos, schwach opalisirend, von saurer Reaction und hervorstechendem Fischgeschmack und Geruch. Bei dem Erhitzen setzt er ein ganz weifses, weiches Coagulum ab und giebt nach dem Zusatz von Barytwasser, Abdampfen und Erkalten, eine farblose Gallerte, in der sich, wenn sie ruhig stehen gelassen wird, nach 24 Stunden sehr deutliche und regelmäfsige Kreatinkrystalle bilden.

Die Quantität von Kreatin, die man von verschiedenen Fleisch-

sorten erhält, ist sehr ungleich. Unter allen enthält das Fleisch der Hühner und des Marders am meisten, dann das des Pferdes, Fuchses, des Rehes, Hirsches und Hasen, des Ochsen, Schafs, Schweins, Kalbes und zuletzt das Fischfleisch.

Der Unterschied in dem Kreatingehalt ist selbst bei derselben Thierklasse in die Augen fallend. Das Fleisch eines Fuchses, der auf der hiesigen Anatomie zweihundert Tage lang mit Fleisch gefüttert worden war, lieferte noch nicht den zehnten Theil derjenigen Menge Kreatin, welche von einem gleichen Gewicht Fleisch von auf der Jagd erlegten Füchsen erhalten wurde.

Der Kreatingehalt der Muskeln eines Thieres steht in einer deutlichen Beziehung zu dem Fettgehalte oder zu den Ursachen, welche die Ablagerung des Fettes bedingen. Aus fettem Fleisch erhält man oft nur Spuren, immer aber weit weniger Kreatin, als wie von magerem, bei gleichem Fleischfasergehalt. Der erwähnte gefütterte Fuchs gab über 1 Pfund an Bauchlappenfett, während an gehetzten oder gejagten Füchsen das Fett für das Auge nicht wahrnehmbar war.

Von 100 Pfund Fleisch von einem mageren alten Pferde wurden nahe an 36 Grm. Kreatin erhalten; 116 magere Hühner lieferten ungefähr 72 Grm. und 86 Pfund Ochsenfleisch 30 Grm.

Das Gewicht des Fleisches von einem Huhn betrug durchschnittlich 203 Grm. (13 Loth), das Fleisch von auf der Jagd erlegten Füchsen 2 — 2½ Pfund.

Ich habe, wie oben bemerkt, das Kreatin in dem Fleisch des Ochsen, Schafs, Schweins, Kalbs, Rehs, Hasen, Marders, Fuchses, Hirsches, Huhns und Hechtes gefunden, und da es wohl keinem Zweifel unterliegen kann, dafs die von Schlofsberger aus dem Fleisch des Alligators erhaltenen Krystalle ebenfalls Kreatin waren, so läfst sich wohl annehmen, dafs dieser Körper ein Bestandtheil der Muskeln aller höheren Thierklassen ist.

Ich habe bei Anwendung desselben Verfahrens das Kreatin in der Substanz des Gehirns, der Leber und der Nieren nicht

auffinden können, aber in dem Herzen des Ochsen ist es in reichlicher Menge vorhanden, so dafs sich dieses vorzugsweise zur Darstellung desselben eignet. Die Behandlung der Substanz des Gehirns und der Leber bot in der Untersuchung eine Menge Eigenthümlichkeiten dar, welche einem genaueren Studium dankbare Resultate versprechen. So z. B. erhält man, wenn die Gehirnsubstanz mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerrieben, durch ein feines Harnsieb geseiht und zum Sieden erhitzt wird, ein Coagulum, in dem alles Gehirnfett enthalten ist und eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche von dem überschüssigen Baryt durch einen Strom Kohlensäure und Erhitzen befreit, zwei Barytsalze enthält, von denen das eine in Alkohol löslich ist; beide sind im Wasser löslich und geben mit Säuren einen weifsen, flockigen Niederschlag.

Kreatin.

Die aus der Fleischflüssigkeit erhaltenen Kreatinkrystalle werden von der Mutterlauge durch ein Filter getrennt, mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Wenn diese Auflösung gefärbt ist, so setzt man etwas Blutkohle hinzu, eine geringe Menge genügt, um nach dem Filtriren eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit zu erhalten, die nach dem Erkalten das Kreatin in vollkommen reinen Krystallen absetzt.

War die Phosphorsäure aus der Fleischflüssigkeit nicht vollkommen durch Barytwasser entfernt worden, so sind die aus der Mutterlauge erhaltenen Kreatinkrystalle gemengt mit phosphorsaurer Bittererde, von der beim Umkrystallisiren die gröfste Menge zurückbleibt, aber ein kleiner Theil sich löst und mit den Kreatinkrystallen wieder niederfällt. Um diese Verunreinigung zu entfernen, wird die filtrirte heifse Lösung mit etwas Bleioxydhydrat gekocht, filtrirt und dann mit etwas Blutkohle behandelt, welche die Spuren des gelösten Bleioxyds hinwegnimmt.

Die Krystalle des Kreatins sind farblos, vollkommen durchsichtig und von dem stärksten Glanze, sie gehören ihrer Form nach dem klinorhombischen Systeme an, es sind Gruppen, deren Habitus ganz an den des Bleizuckers erinnert. Bei 100° werden die Krystalle matt und undurchsichtig unter Wasserverlust.

0,485 Grm. krystallisirtes Kreatin verloren bei 100° 0,059 Grm. Wasser = 12,16 pC.

0,3582 Grm. krystallisirtes Kreatin verloren bei 100° 0,044 Grm. Wasser = 12,28 pC.

0,5835 Grm. krystallisirtes Kreatin verloren bei 100° 0,0705 Grm. Wasser = 12,08 pC.

0,603 Grm. krystallisirtes Kreatin verloren bei 100° 0,0753 Grm. Wasser = 12,18 pC.

100 Theile verloren hiernach im Mittel 12,17 pC.

Durch Verbrennung des getrockneten und krystallisirten Kreatins mit Kupferoxyd wurde ein Gasgemenge erhalten, welches auf 388 Volum Stickgas 1036 Volum Kohlensäure enthielt. Hiernach enthält das Kreatin auf 8 Vol. Kohlensäure oder 8 Aeq. Kohlenstoff 3 Vol. oder Aeq. Stickstoff *).

Ferner lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,5628 Grm. krystallisirtes Kreatin 0,6764 Grm. Kohlensäure (das Wasser ging verloren).

0,5830 Grm. krystallisirtes Kreatin 0,693 Grm. Kohlensäure und 0,388 Grm. Wasser.

0,545 Grm. krystallisirtes Kreatin 0,658 Grm. Kohlensäure und 0,367 Grm. Wasser.

---

*)

II.	Röhre	gab auf	89	Vol.	Stickstoff	217	Vol.	Kohlensäure
III.	„	„ „	64	„	„	156	„	„
IV.	„	„ „	78	„	„	219	„	„
V.	„	„ „	77	„	„	224	„	„
VI.	„	„ „	80	„	„	220	„	„
			388	„	„	1036	„	„

0,2884 Grm. krystallisirtes Kreatin gaben 1,300 Grm. Platinsalmiak = 28,32 pC. Stickstoff.

Diese Analysen ergaben in 100 Theilen Kreatin :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	32,77	32,91	32,41 *)
Stickstoff	28,32	28,32	28,32
Wasserstoff	„	7,33	7,39
Sauerstoff	„	31,44	31,88
		100,00	100,00

entsprechend der Formel :

8	Aeq.	Kohlenstoff	48	32,22
3	„	Stickstoff	42	28,19
11	„	Wasserstoff	11	7,38
6	„	Sauerstoff	48	32,21
Atomgewicht des krystallisirten Kreatins			149	100,00.

0,3145 Grm. getrocknetes Kreatin lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4195 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser.

0,4085 Grm. getrocknetes Kreatin lieferten, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5590 Grm. Kohlensäure und 0,2348 Grm. Wasser.

Diese Analysen gaben in 100 Theilen (C : N = 8: 3) :

	I.	II.
Kohlenstoff	36,38	36,93
Stickstoff	31,91	32,39
Wasserstoff	6,96	6,96
Sauerstoff	24,75	23,72
	100,00	100,00,

entsprechend der Formel :

*) Bei den Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd ist bekanntlich die Bildung von salpetriger Säure unvermeidlich und von einer kleinen Menge, welche der reducirenden Wirkung des metallischen Kupfers entging, rührt ohne Zweifel die gröfser erhaltene Kohlenstoffmenge her.

8 Aeq.	Kohlenstoff	48	36,64
3 »	Stickstoff	42	32,06
9 »	Wasserstoff	9	6,87
4 »	Sauerstoff	32	24,43
Atomgewicht des getrockn. Kreatins		131	100,00.

Das krystallisirte Kreatin entspricht hiernach der Formel : $C_8\ N_3\ H_7\ O_4 + 2$ aq. Die beiden Wasseratome entsprechen :

1 At. trockenes Kreatin	131	87,92
2 » Wasser	18	12,08
	149	100,00.

Wenn man mit der Formel des Kreatins die des Glycocolls vergleicht, so ergiebt sich, dafs das krystallisirte Kreatin die Elemente enthält von 1 At. Glycocoll =

$$C_8\ N_2\ H_8\ O_6 +$$
$$N\ H_3 \quad \text{Ammoniak}$$
$$\overline{C_8\ N_3 . H_{11}\ O_6.}$$

Das Kreatin löst sich leicht in siedendem Wasser; eine kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von feinen glänzenden Nadeln; aus einer verdünnten Lösung krystallisirt es sehr langsam in ziemlich grofsen, oft 2 — 3 Linien langen und 1 Linie dicken Krystallen, die 24 Stunden nach dem Erkalten in derselben Flüssigkeit noch an Umfang zunahmen.

1000 Theile Wasser von 18° lösen 13,44 Kreatin, oder 1 Theil Kreatin löst sich in 74,4 Wasser.

Im kalten Alkohol ist das Kreatin so gut wie unauflöslich, 1 Theil bedarf 9410 Theile Alkohol; in wasserhaltigem Weingeiste ist es leichter löslich.

Die wässerige kalte Auflösung des Kreatins besitzt der geringen Menge der aufgelösten Substanz wegen einen schwachen, bitteren, im Schlund etwas kratzenden Geschmack. Wenn die wässerige Lösung eine Spur einer fremden organischen Substanz enthält, so verändert sie sich, wie bereits Chevreul

bemerkte, sehr leicht, es bilden sich Schimmelvegetationen und die Flüssigkeit nimmt einen widrigen, ekelhaften Geruch an.

Das Kreatin vermag auch in der gröfsten Menge die saure Reaction selbst der schwächsten Säure nicht aufzuheben; es besitzt keinen basischen Character; es löst sich in der Wärme leicht in Barytwasser und krystallisirt daraus ohne Veränderung. Die erhaltenen Krystalle enthalten keinen Baryt, und aus der Auflösung wird durch Kohlensäure aller Baryt gefällt. Beim Sieden mit Barytwasser wird es hingegen zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak, die Flüssigkeit trübt sich auch bei völligem Abschlufs der Luft und es setzt sich körnig krystallinischer, kohlensaurer Baryt ab, dessen Menge sich beständig vermehrt.

In einer warm gesättigten Auflösung von Kreatin verändert sich die Farbe des Bleisuperoxyds auch beim Sieden nicht; die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle von Kreatin sind frei von Bleioxyd. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali, in welcher man Kreatin auflöst, verliert erst ihre rothe Farbe bei längerem Stehen in der Wärme, ohne bemerkliche Gasentwickelung; die Flüssigkeit enthält alsdann kein Kreatin mehr und liefert beim Abdampfen weifse Krystalle, und es findet sich das Kali zum Theil mit Kohlensäure verbunden.

Die Wirkung starker Mineralsäuren ist sehr merkwürdig. Eine Auflösung von Kreatin, der man in der Kälte Salzsäure zusetzt, liefert beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, welche aus unverändertem Kreatin bestehen, mit stärkerer Salzsäure erhitzt, läfst sich hingegen aus einer Kreatinlösung kein Kreatin mehr erhalten; in ganz gleicher Weise verhalten sich Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure. Wenn Kreatin in einer von diesen Säuren gelöst und die Lösung in gelinder Wärme verdampft wird, so erhält man Krystalle, welche leicht in Alkohol löslich sind, eine Eigenschaft, die dem unveränderten Kreatin abgeht. Diese Krystalle enthalten eine Portion der Säure in chemischer Verbindung.

Es entsteht hierbei aus dem Kreatin, in Folge einer Umsetzung, die seine Elemente bei Berührung mit den starken Mineralsäuren erleiden, ein neuer Körper von ganz verschiedenen chemischen Eigenschaften, ein wahres organisches Alkali, was ich mit Kreatinin bezeichnen will.

Kreatinin.

Wenn man krystallisirtes Kreatin in dem von mir beschriebenen Trockenapparate bei 100° einem Strome trocknem salzsaurem Gase aussetzt, so nimmt das Gewicht des Apparates anfänglich zu, bei fortgesetztem Erhitzen und Ueberleiten trockener Luft erhält man aber zuletzt sehr nahe das ursprüngliche Gewicht wieder. Obwohl es demnach scheint, dafs das Kreatin unter diesen Umständen keine Salzsäure aufzunehmen vermag, so wiederlegt sich dieser Schlufs sogleich, insofern man während der Dauer des Versuches beständig Wasser entweichen sieht, bis das Gewicht des Apparates constant bleibt. Verwendet man zu dem nämlichen Versuche getrocknetes Kreatin, so zeigt sich eine Gewichtszunahme.

Der unter diesen Umständen entstehende Körper ist neutrales salzsaures Kreatinin.

In ganz gleicher Weise erhält man salzsaures Kreatinin, wenn man Kreatin in einer Porzellanschale mit concentrirter Salzsäure übergiefst, die Lösung abdampft und die trockene Masse im Wasserbade bis zur Entfernung aller freien Salzsäure erhitzt.

Uebergiefst man Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Theil Kreatin ein gleiches Gewicht einer aus 27 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 73 Theilen Wasser bestehenden verdünnten Schwefelsäure), dampft zur Trockene ein und erhitzt bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit, so bleibt neutrales schwefelsaures Kreatinin.

Aus dem salzsauren oder schwefelsauren Kreatinin, welches

auf die eine oder die andere Weise dargestellt worden ist, läfst sich das Kreatinin mit Leichtigkeit gewinnen.

Setzt man zu einer siedenden wässerigen Lösung des schwefelsauren Kreatinins kohlensauren Baryt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit alkalisch reagirt, so entsteht schwefelsaurer Baryt und man behält reines Kreatinin in Auflösung.

Aus dem salzsauren Kreatin erhält man die Basis, wenn die wässerige Auflösung desselben mit Bleioxydhydrat gekocht wird. Das salzsaure Salz löst man in 24 — 30 Thln. Wasser, bringt sie in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das mit Wasser aufgeschlämmte Bleioxydhydrat in kleinen Portionen zu, im Anfang entsteht Chlorblei und die Flüssigkeit behält ihre saure Reaction, bei weiterem Zusatz wird sie neutral, oder sie nimmt eine schwach alkalische Reaction an. Wenn der Flüssigkeit jetzt die dreifache Menge des bereits verbrauchten Bleioxydhydrates zugefügt und die Mischung eine Zeitlang im Sieden erhalten wird, so tritt ein Punkt ein, wo sie, so verdünnt sie auch ist, zu einem dicken, hellgelben Brei zu gerinnen scheint. Die Zersetzung ist in diesem Fall beendigt; die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand sorgfältig ausgewaschen; im Fall eine Spur Blei aufgeschlämmt oder gelöst bleibt, so nimmt man diese durch Behandlung mit etwas Blutkohle hinweg. Die so eben beschriebene Methode beruht auf der Ueberführung des Chlorbleis in eine überbasische Verbindung desselben mit Bleioxyd, die in Wasser eben so unlöslich ist als Chlorsilber.

Die erhaltene Auflösung des Kreatinins ist vollkommen chlorfrei, sie liefert, sowie die durch Baryt aus dem schwefelsauren Salz erhaltene, nach der Concentration im Wasserbade, beim Erkalten vollkommen ausgebildete Krystalle von Kreatinin.

Da nach beiden beschriebenen Methoden alle Verunreinigungen des kohlensauren Baryts, oder des Bleioxydhydrats von Essigsäure, Kali etc. in der Kreatininlösung zurückbleiben, so

mufs man auf die vollkommene Reindarstellung des anzuwendenden kohlensauren Baryts oder Bleioxydhydrats eine besondere Aufmerksamkeit verwenden.

Die Kreatininkrystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sie sind gebildet durch das Prisma ∞ P, die basische Endfläche o P und die klinodiagonale Endfläche ∞ P ∞. Die Orthodiagonale ist kleiner als die Klinodiagonale. Der Winkel o P : ∞ P ∞ (der Winkel also, unter welchem die Hauptaxe gegen die Klinodiagonale geneigt ist) wurde = 69°24′ gefunden; der Winkel, unter welchem die Seitenflächen ∞ P in dem orthodiagonalen Durchschnitt zusammentreffen = 98°,20′ und damit übereinstimmend der Winkel, welcher ∞ P ∞ mit ∞ P bildet = 130°,50′ *).

Das Kreatinin ist in kaltem Wasser weit löslicher wie das Kreatin. 1000 Thle. Wasser lösen 87 Thle. Kreatinin, oder 1 Theil löst sich in 11,5 Thln. Wasser bei 16°; in heifsem ist es viel leichter löslich.

Die wässerige Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier, ein Krystall auf nasses Curcumapapier gelegt, bringt an der Berührungstelle einen braunen Fleck hervor. In concentrirtem Zustande schmeckt die Auflösung kaustisch, wie verdünntes Ammoniak.

Das Kreatinin löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten. 1000 Thle. Alkohol von 16° lösen 9,8 Thle. Kreatinin.

Seinem chemischen Character nach verhält sich das Kreatinin dem Ammoniak ganz gleich.

Eine mäfsig concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, der man eine Kreatininlösung zusetzt, gerinnt sogleich zu einer Masse von feinen weifsen Nadeln, die in heifsem

---

*) Die in dieser Abhandlung vorkommenden krystallometrischen Bestimmungen sind von Hrn. Prof. Kopp.

Wasser leicht löslich, beim Erkalten unverändert daraus krystallisiren, sie bestehen aus einer basischen Verbindung von Kreatinin mit salpetersaurem Silberoxyd.

In einer Auflösung von Sublimat bringt das Kreatinin sogleich einen weifsen käsigen Niederschlag hervor, der sich in einigen Minuten in ein Haufwerk von feinen, durchsichtigen, farblosen Nadeln verwandelt.

In einer wässerigen, neutralen Lösung von Zinkchlorür, bringt das Kreatinin sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag hervor, der die Form von rundlichen, warzenförmigen Körnern zeigt, die unter dem Mikroscope aus concentrisch gruppirten, sehr feinen Nadeln bestehen.

Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus und bildet mit Kupferoxydsalzen schön blaue, krystallisirbare Doppelsalze.

Platinchlorid bringt in einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kreatinin keinen Niederschlag hervor, beim Abdampfen in gelinder Wärme bilden sich hingegen dunkelgelbe, durchsichtige, ziemlich grofse Krystalle, die sich ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen.

Dampft man eine Kreatinlösung, der man etwas Salzsäure und Platinchlorid zusetzt, ab, so entsteht dieselbe Platinverbindung, welche eine dem Platinsalmiak ähnlich zusammengesetzte Kreatininverbindung darstellt.

Ueber die Zusammensetzung des Kreatinins giebt das Verhalten des Kreatins zu salzsaurem Gase genügenden Aufschlufs.

0,5775 Grm. krystallisirtes Kreatin nahmen beim Ueberleiten von salzsaurem Gase bei 100° nur 0,002 Grm. an Gewicht zu. Der Rückstand in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab 0,5605 Grm. Chlorsilber, entsprechend 24,68 pC. Salzsäure.

Das Gleichbleiben des Gewichtes in diesem Versuch setzt

voraus, dafs für 24,68 pC. Salzsäure eine gleiche oder nahe gleiche Menge Wasser ausgetreten ist.

Da nun das krystallisirte Kreatin für sich bei 100° 12,08 pC. Wasser verliert, so ergiebt sich hieraus, dafs die doppelte Menge ausgetreten seyn mufs, weil sonst bei einer Aufnahme von 24,68 pC. Salzsäure sein Gewicht hätte zunehmen müssen. Da zuletzt 1 Aeq. Salzsäure 36,5 wiegt und das dieser Zahl gleiche Gewicht Wasser vier Aeq. Wasser entspricht, so folgt hieraus, dafs für 1 Aeq. Salzsäure, welches aufgenommen wurde, 4 Aeq. Wasser ausgetreten sind.

Es folgt ferner hieraus, dafs das getrocknete Kreatin im salzsauren Gas um 14,05 pC. an Gewicht zunehmen müsse. In der That nehmen 0,5820 Grm. getrocknetes Kreatin unter diesen Umständen 0,084 Grm. Salzsäure auf, was 14,46 pC. entspricht, eine Uebereinstimmung, die nicht gröfser seyn könnte.

Der Uebergang des Kreatins in Kreatinin, durch die Einwirkung der Mineralsäuren, beruht demnach auf einer Ausscheidung von 4 At. Wasser. Zieht man diese von der Formel des Kreatins ab, so ist die procentische Zusammensetzung des Kreatinins folgende :

			in 100 Theilen
8	Aeq. Kohlenstoff	48	42,48
3	„ Stickstoff	42	37,17
7	„ Wasserstoff	7	6,19
2	„ Sauerstoff	16	14,16
	Atomgewicht des Kreatinins	113	100,00.

Uebereinstimmend mit diesem theoretischen Resultate wurden durch die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd folgende Zahlen erhalten :

0,3418 Grm. Kreatinin lieferten 0,5332 Grm. Kohlensäure und 0,1965 Wasser.

Dieselbe Substanz lieferte durch die Verbrennung ein Gas-

gemenge, worin sich auf 434 Vol. Stickgas 1132 Vol. Kohlensäure befanden *).

Hiernach wurden im Kreatinin gefunden :

Kohlenstoff	42,54
Stickstoff	37,20
Wasserstoff	6,38
Sauerstoff	3,88
	100,00.

Vergleicht man mit der Formel des Kreatinins die des Caffeïns und Theins, so ergiebt sich, dafs es die Elemente enthält von 1 At. Caffeïn + 1 At. Amid. Caffeïn ist :

$C_8\ N_2\ H_5\ O_2$, hierzu 1 At. Amid

$N\ H_2$

giebt $C_8\ N_3\ H_7\ O_2$ = 1 At. Kreatinin.

Kreatin und Kreatinin, Bestandtheile des Harns des Menschen.

Vergleicht man die Resultate der Analysen des Kreatins und Kreatinins mit der Zusammensetzung der Substanz, welche vor drei Jahren von Pettenkofer **) im Harn entdeckt und von ihm analysirt wurde, so bemerkt man sogleich, dafs beide mit diesem Körper in einer gewissen Beziehung stehen müssen. Dr. Pettenkofer fand, dafs diese Substanz durch die Verbrennung ein Gasgemenge liefert, worin sich auf 8 Vol. Kohlensäure

*) Die zweite Röhre gab :

	N		CO_2
	75 N	auf	187 CO_2
III.	77 „	„	197 „
IV.	79 „	„	207 „
V.	48 „	„	126 „
VI.	70 „	„	200 „
VII.	85 „	„	215 „
	434 „	„	1132 „

N : CO_2 = 3 : 8.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LII S. 97.

3 Vol. Stickgas befanden, diefs ist dasselbe Verhältnifs, wie im Kreatin und Kreatinin, auf der anderen Seite fand er eine Abweichung in dem Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte. Die Substanz im Harn enthält 1 Aeq. Wasser weniger wie das trockene Kreatin, und 1 Aeq. mehr wie das Kreatinin.

Obwohl ich keinen Grund hatte, die Richtigkeit der Analyse des Hrn. Dr. Pettenkofer in Zweifel zu ziehen, so hielt ich es doch für wichtig genug, die Eigenschaften der Substanz aus dem Harn mit denen des Kreatins und Kreatinins zu vergleichen.

Nach der von ihm gegebenen Vorschrift zu ihrer Darstellung, wird frischer Menschenharn mit kohlensaurem Natron neutralisirt, bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft, alsdann mit Weingeist ausgezogen und mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink versetzt; in dieser Mischung setzen sich nach einigen Stunden, oder nach mehrtägigem Stehen, kleine körnige, harte Krystalle, oft in Krusten, ab, welche Chlorzink und einen krystallisirbaren organischen Körper enthalten. Werden diese Krystalle in heifsem Wasser gelöst, mit Barytwasser das Zink gefällt, abgedampft, in Weingeist gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und die weingeistige Flüssigkeit, welche Salzsäure, Schwefelsäure und die organische Substanz enthält, mit Bleioxyd gekocht, so wird dadurch die Schwefelsäure und Salzsäure getrennt, die organische Substanz bleibt im Weingeist gelöst und giebt beim Verdampfen eine krystallinische weifse Masse, welche mit Chlorzinklösung sogleich den ursprünglichen weifsen Niederschlag wieder liefert.

Auf einem einfacheren Wege erhält man, nach meinen Versuchen, diese Substanz aus dem Harn, wenn derselbe mit etwas Kalkmilch neutralisirt und so lange mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt wird, als sich noch phosphorsaurer Kalk abscheidet, die Flüssigkeit filtrirt und bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft wird. Man trennt sie (ohne Alkohol

anzuwenden) von den Salzen und versetzt sie mit einer syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink (auf 1 Pfund des Extractes etwa ½ Unze).

Nach drei bis vier Tagen ist ein grofser Theil der Zinkverbindung in gelben rundlichen, warzenförmigen Körnern auskrystallisirt. Der Absatz wird mit Wasser ausgewaschen, sodann in siedendem Wasser gelöst und dieser Lösung Bleioxydhydrat, bis eine stark alkalische Reaction wahrgenommen wird, zugesetzt. Hierdurch werden Zink und Salzsäure im unauflöslichen Zustande abgeschieden; die Substanz, die damit verbunden war, bleibt in Lösung. Man behandelt diese mit etwas Blutkohle, welche einen gelben Farbstoff und eine Spur Bleioxyd hinwegnimmt und dampft zur Trockene ab.

Nach dem Verfahren von Pettenkofer sowohl, sowie nach dem so eben beschriebenen abgekürzten, wurde ein weifser krystallinischer Körper erhalten, der die gleichen Eigenschaften besafs. Die nähere Untersuchung erwies aber bald, dafs dieser Körper ein Gemenge von zwei in ihrem Verhalten verschiedenen Substanzen ist, die sich durch Alkohol leicht trennen lassen. Die eine derselben löst sich in siedendem Alkohol leicht, die andere sehr schwer auf. Wenn eine Portion davon mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht Alkohol erhitzt wird, so bleibt ein Rückstand, oder man erhält eine vollkommene Auflösung, die beim Erkalten Krystalle absetzt; diese Krystalle sind in ihrem Verhalten identisch mit diesem Rückstand. Werden sie von der Mutterlauge getrennt und diese abgedampft, so erhält man daraus eine neue Krystallisation in einer andern Form und von andern Eigenschaften. Der im Rückstand bleibende, oder zuerst krystallisirende Körper enthält Krystallwasser und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; der andere reagirt in der wässerigen Lösung stark alkalisch, seine Krystalle verwittern nicht, und aus der Analyse dieser beiden Substanzen ergab sich, was die äufsere

Form und das chemische Verhalten schon andeutete, dafs der zuerst krystallisirende Körper aus *Kreatin*, der andere aus *Kreatinin* bestand. Das aus dem Harn erhaltene Kreatin lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ein Gasgemenge, worin sich auf 3 Vol. Stickgas 8 Vol. Kohlensäure *) befanden.

0,6085 Grm. verloren bei 100° 0,0775 Grm. Wasser = 12,77 pC.

0,3686 Grm. lieferten 0,500 Grm. Kohlensäure und 0,2348 Grm. Wasser.

Der im Weingeist löslichere Bestandtheil des Pettenkoferschen Körpers gab durch Verbrennung ein Gasgemenge, worin Stickgas und Kohlensäure im Verhältnifs von 280 N auf 740 CO_2 oder von 3 Vol. Stickgas auf 8 Vol. Kohlensäure enthalten war **).

0,3767 Grm. desselben Körpers lieferten ferner 0,589 Grm. Kohlensäure und 0,2112 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung dieser beiden Körper ist demnach :

---

*)		Stickgas		Kohlensäure
II.	Röhre	72	auf	190
III.	"	78	"	205
IV.	"	74	"	198
V.	"	55	"	202
VI.	"	86	"	177
		365	"	972

3 Vol. N auf 8 Vol. CO_2.

**)		Stickgas		Kohlensäure
II.	Röhre	52	auf	141
III.	"	71	"	189
IV.	"	69	"	183
V.	"	88	"	226
		280	"	740

3 Vol. N auf 8 Vol. CO_2.

	Kreatin aus dem Harn	Kreatinin aus dem Harn
Kohlenstoff	36,90	42,64
Stickstoff	32,61	37,41
Wasserstoff	7,07	6,23
Sauerstoff	23,42	13,72
	100,00	100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche durch die Analyse des Kreatins aus Fleisch und des daraus dargestellten Kreatinins erhalten wurden, so ergiebt sich, dafs sie in ihrer Zusammensetzung identisch sind, wie denn auch kein Unterschied in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen beiden wahrnehmbar ist.

Es ist erwähnt worden, dafs die beiden Substanzen, die zu obigen Analysen dienten, aus frischem Menschenharn gewonnen wurden; es schien mir interessant, den Einflufs, den die Fäulnifs des Harns auf diese Körper hat, zu ermitteln.

Wenn man faulen Harn (in welchem also aller Harnstoff in kohlensaures Ammoniak übergegangen ist) mit Kalkmilch so lange kocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, die Flüssigkeit abfiltrirt, bis zur schwachen Syrupconsistenz eindampft und in diesem Zustande mit Chlorzink versetzt, so scheidet sich nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge einer gelben, körnigen Verbindung aus, welche Chlor und Zink enthält und durch das Mikroscop nicht unterscheidbar von der Chlorzinkverbindung aus frischem Harne ist. In siedendem Wasser gelöst und durch Bleioxydhydrat mit Blutkohle von dem Chlorzink und Farbstoff befreit, zeigte sich die damit verbundene organische Substanz als reines Kreatinin, ohne alle Beimischung von Kreatin.

In der Fäulnifs des Harns wird demnach das Kreatin zersetzt, während das Kreatinin keine Veränderung erfährt.

Ich halte das Kreatin für einen zufälligen und wechselnden Gemengtheil der Chlorzinkverbindung; eine warme (nicht kochende)

wässerige Lösung des Kreatins wird durch Zinkchlorür nicht gefällt, und die daraus sich absetzenden Krystalle sind zink- und chlorfrei und verhalten sich ganz wie reines Kreatin.

Es ist klar, dafs wenn der frische Harn Kreatinin, in Verbindung mit einer Säure, und freies Kreatin enthält, so wird bei der Neutralisation mit einem Alkali das Kreatinin frei werden, und wenn diese Flüssigkeit concentrirt und auf $^1/_{20}$ etwa des ursprünglichen Volums abgedampft ist, so wird durch Zusatz von Zinkchlorür die Kreatininverbindung gefällt werden, aber die Krystalle derselben werden gemengt seyn mit Kreatinkrystallen, sobald die Menge desselben mehr beträgt, als die Flüssigkeit in der Kälte zurückbehalten kann.

Obwohl die Menge des Kreatins und Kreatinins, die man aus dem Harn erhält, nicht beträchtlich ist, so halte ich dennoch ihre Darstellung aus dem Harn für weit bequemer, und besonders für ökonomischer, als ihre Gewinnung aus dem Fleisch, und nach einer der beschriebenen Methoden lassen sich diese Körper leicht in beliebiger Menge erhalten.

Salzsaures Kreatinin. — Das salzsaure Kreatinin, dessen Bereitung ich bereits angegeben habe, löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in kurzen, durchsichtigen, farblosen Prismen, welche in Wasser sehr löslich sind. Beim Abdampfen wird es in breiten durchsichtigen Blättern von saurer Reaction erhalten. Eine kochend gesättigte Lösung dieses Salzes in Alkohol, der man bis zum Verschwinden der sauren Reaction Ammoniak zusetzt, liefert beim Erkalten kleine durchsichtige, körnige Krystalle von Kreatinin.

0,4764 Grm. salzsaures Kreatinin lieferten 0,5677 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.

0,542 Grm. lieferten ferner 0,513 Grm. Chlorsilber. Diefs giebt in 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
8	Aeq. Kohlenstoff	48	32,30	32,48
3	„ Stickstoff	42	28,11	28,27
8	„ Wasserstoff	8	5,35	5,30
2	„ Sauerstoff	16	10,55	10,54
1	„ Chlor	35,4	23,69	23,41
	Atomgewicht	149,4	100,00	100,00.

Kreatininplatinchlorid. — Eine Auflösung von salzsaurem Kreatinin giebt, beim Zusatz von Platinchlorid und gelindem Verdampfen, morgenrothe Säulen von Kreatininplatinchlorid; bei rascher Bildung erhält man dieses Salz in gelbrothen, durchsichtigen Körnern.

0,6086 Grm. dieses Salzes aus Kreatin der Fleischflüssigkeit dargestellt, hinterliefsen nach dem Glühen 0,1858 Grm. Platin.

0,8608 Grm. desselben Salzes, aus der Pettenkofer'schen Zinkverbindung, hinterliefsen 0,2665 Grm. Platin.

Hiernach besteht dieses Doppelsalz aus :

	berechnet	gefunden	
Kreatinin und Salzsäure .	69,05	69,47	69,05
Platin	30,95	30,53	30,95
	100,0	100,00	100,00.

Schwefelsaures Kreatinin. — Eine kochend gesättigte Auflösung von Kreatinin, der man bis zur Erscheinung einer stark sauren Reaction verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, liefert beim Abdampfen eine weifse Salzmasse, die sich in Alkohol in der Wärme leicht löst. Beim Erkalten trübt sie sich milchig und es setzen sich beim Klarwerden durchsichtige, concentrisch gruppirte, quadratische Tafeln von neutralem, schwefelsaurem Kreatinin ab. Die Krystalle des schwefelsauren Kreatinins bleiben bei 100° klar und durchsichtig.

0,439 Grm. schwefelsaures Kreatinin lieferten 0,315 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,5655 Grm. desselben Salzes gaben, durch Verbrennung, 0,6085 Grm. Kohlensäure und 0,2563 Grm. Wasser.

Hiernach besteht dieses Salz aus:

			berechnet	gefunden
1 At. Schwefelsäure		40	24,68	24,65
	Kohlenstoff	48	29,63	29,33
1 » Kreatinin	Stickstoff	42	25,92	25,44
1 „ Wasser	Wasserstoff	8	4,94	5,03
	Sauerstoff	24	24,68	25,55
1 „ schwefelsaures Kreatinin		162	100,00	100,00.

Sarkosin.

Wenn man einer kochend gesättigten Lösung von Kreatin das zehnfache Gewicht des Kreatins krystallisirtes Barythydrat zusetzt, so bleibt die Auflösung anfänglich klar, beim fortgesetzten Sieden hingegen entwickelt sich reichlich Ammoniak und die Flüssigkeit trübt sich, es setzt sich ein weifses, krystallinisches Pulver an den Wänden ab, welches sich so lange vermehrt, als die Ammoniakentwickelung dauert. Wenn der Zusatz von Barythydrat und Wasser von Zeit zu Zeit erneuert und mit dem Kochen fortgefahren wird, bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrnehmbar ist, so erhält man beim Filtriren eine klare farblose Flüssigkeit, welche freien Aetzbaryt und eine neue organische Basis enthält, die ich mit dem Namen Sarkosin bezeichnen will. Das auf dem Filter bleibende weifse Pulver enthält keine organische Substanz mehr und besteht aus reinem kohlensaurem Baryt.

Schlägt man den überschüssigen Aetzbaryt aus dem Filtrat durch einen Strom kohlensaures Gas nieder und erhitzt zum Sieden, so wird der Baryt von der Basis, welche in Lösung bleibt, abgeschieden und diese giebt, abgedampft, einen Syrup, der beim ruhigen Stehen zu einem Haufwerk von breiten farblosen, durchsichtigen Blättern erstarrt. Für die Darstellung des

Sarkosins ist es von Wichtigkeit, ganz reinen Aetzbaryt anzuwenden, derselbe mufs auf einen Kali-, Kalk-, Chlor- oder Salpetersäuregehalt vorher geprüft und davon befreit werden, weil alle diese Verunreinigungen zuletzt bei der neuen Basis zurückbleiben und nur schwer davon zu trennen sind.

Zur Darstellung des reinen Sarkosins ist es zweckmäfsig, dasselbe in schwefelsaures Salz zu verwandeln und daraus die reine Basis wieder darzustellen. Zu diesem Zweck setzt man der durch Abdampfen des Filtrates gewonnenen Basis verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu, dampft im Wasserbade ab, setzt dem syrupartigen Rückstand Alkohol zu und sucht nun durch Reiben mit einem Glasstab beide mit einander zu mischen. Hierdurch erstarrt das syrupartige schwefelsaure Salz zu einem weifsen krystallinischen Pulver, welches kalt mit Alkohol ausgewaschen, sodann in Wasser gelöst und mit reinem kohlensaurem Baryt erwärmt wird, bis kein Aufbrausen mehr wahrnehmbar und die saure Reaction der Lösung verschwunden ist. Die Flüssigkeit enthält jetzt die reine Basis gelöst, sie wird von dem schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirt, im Wasserbade zum Syrup abgedampft und in diesem Zustande ruhig stehen gelassen, wo sie nach 24 — 36 Stunden krystallisirt.

Die Krystalle des Sarkosins sind gerade rhombische Säulen, an den Enden durch Flächen zugeschärft, welche auf den stumpferen Kanten der rhombischen Säule gerade aufgesetzt sind, also die Combination $\infty p . \bar{P} \infty$. Nur die flachen ∞P spiegelten hinlänglich für eine annähernde Messung; die Winkel dieses Prismas wurden zu 103° und 77° gefunden. Selten, und dann kaum angedeutet, zeigen sich einzelne Flächen von P und o P. Die Krystalle sind farblos, vollkommen durchsichtig und ziemlich grofs, sie sind äufserst löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und unlöslich in Aether. Bei 100° getrocknet, behalten sie ihr Ansehen, sie schmelzen bei einer etwas höheren

Temperatur und verflüchtigen sich ohne Rückstand. Wenn man einige Krystalle von Sarkosin zwischen zwei Uhrgläsern einer Temperatur von 100° längere Zeit aussetzt, so bedeckt sich das obere Glas mit einem Netzwerk von Krystallen von sublimirtem Sarkosin.

Die Analyse des Sarkosins lieferte die folgenden Resultate.

Mit Kupferoxyd verbrannt, erhält man ein Gasgemenge, worin sich 1 Vol. Stickgas auf 6 Vol. Kohlensäure befindet *). Auf 6 Aeq. Kohlenstoff enthält dieser Körper hiernach 1 Aeq. Stickstoff.

0,3843 Grm. Sarkosin lieferten ferner 0,574 Grm. Kohlensäure und 0,2735 Grm. Wasser.

0,3666 Grm. Sarkosin lieferten ferner 0,550 Grm. Kohlensäure und 0,2578 Grm. Wasser.

Diefs giebt für 100 Theile :

				berechnet	gefunden	
6	Aeq	Kohlenstoff	36	40,45	40,73	40,90
1	„	Stickstoff	14	15,73	15,84	15,90
7	„	Wasserstoff	7	7,86	7,90	7,82
4	„	Sauerstoff	32	35,96	35,53	35,38
Aeq. des Sarkosins			89	100,00	100,00	100,00.

Die wässerige Lösung des Sarkosins ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, sie besitzt einen süfslich scharfen, etwas metallischen Geschmack, in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und Sublimat bewirkt sie keine Ver-

---

*)

	Stickstoff	Kohlensäure
II.	42	233
III.	38	241
IV.	40	230
V.	40	243
VI.	43	252
	203	1199.

1 Vol. N : 6 Vol. CO_2.

änderung. Bringt man hingegen einen Krystall von Sarkosin in eine kalt gesättigte Lösung von Sublimat, so löst er sich sogleich auf und man sieht in kurzer Zeit eine Menge feiner, durchsichtiger Nadeln einer Doppelverbindung enstehen, zu denen, wenn die Menge des Sarkosins nicht zu gering war, die ganze Flüssigkeit erstarrt. Eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd nimmt, durch Hinzufügen von Sarkosin, eine tief dunkelblaue Farbe, wie durch Ammoniak an, und bei gelindem Verdampfen erhält man eben so gefärbte dünne Blätter eines Doppelsalzes.

Mit Salzsäure abgedampft, erhält man eine weifse Salzmasse, welche aus heifsem Alkohol in kleinen, durchsichtigen Körnern und Nadeln krystallisirt.

Vermischt man eine Auflösung von salzsaurem Sarkosin mit einem Ueberschufs von Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag. Ueberläfst man diese Mischung dem freiwilligen Verdampfen, so bilden sich sehr bald breit gedrückte Octaëder von honiggelber Farbe, die oft ½ Zoll breite Flächen zeigen, welche treppenförmig auf einander sitzen. Mit einer Mischung von Alkohol und Aether läfst sich das überschüssige Platinchlorid leicht hinwegnehmen und die Krystalle können in dieser Weise ganz rein erhalten werden.

Das lufttrockene Sarkosinplatinchlorid verliert bei 100° 6,7 pC. Wasser.

0,4544 Grm. der trockenen Platinverbindung hinterliefsen nach dem Glühen 0,1527 Grm. Platin.

Wenn dieses Salz ähnlich dem Ammoniumplatinchlorid zusammengesetzt ist, so würde es enthalten :

				in 100 Theilen	
				Theorie	Versuch
1 Aeq.	Sarkosin	89			
1 „	Salzsäure	36,4	196,2	66,55	66,40
2 „	Chlor	70,8			
1 „	Platin	„	98,7	33,45	33,60
1 Aeq.	Sarkosinplatinchlorid		294,9	100,00	100,00.

Nach dem Gewichtsverlust im Wasserbade enthält das krystallisirte Doppelsalz 2 Atome = 5,7 pC. Wasser.

Schwefelsaures Sarkosin. — Die Darstellung dieses Salzes ist bereits S. 311 beschrieben worden. Wenn der mit kaltem Alkohol ausgewaschene Rückstand mit der zehn- bis zwölffachen Menge Alkohol gekocht wird, so löst er sich (bis auf Spuren von schwefelsaurem Baryt) auf, und diese Auflösung setzt beim Erkalten durchsichtige, farblose, vierseitige Tafeln von grofsem Glanze ab, welche in ihrem Ansehen kaum von chlorsaurem Kali unterscheidbar sind; sie sind in kaltem Alkohol schwierig, sehr leicht hingegen in Wasser löslich und krystallisiren aus letzterer Auflösung in grofsen gefiederten Blättern. Die wässerige sowohl, wie die weingeistige Lösung dieses Salzes, reagirt sehr sauer, so dafs sich die Grenze, wo das Auswaschen beendigt ist, nicht bestimmen läfst. Die folgenden Analysen dieses Salzes haben aus diesem Grunde etwas zu viel Schwefelsäure ergeben.

0,6928 Grm. schwefelsaures Sarkosin verloren bei 100° 0,049 Grm. Wasser und gaben 0,5470 Grm. schwefelsauren Baryt = 29,25 des trockenen Salzes.

0,5899 Grm. schwefelsaures Sarkosin verloren 0,0885 Grm. Wasser und gaben 0,4870 Grm. schwefelsauren Baryt = 30,36 Schwefelsäure.

I. Von diesem letzteren Salze lieferten 0,3745 Grm. (nach Abzug der Schwefelsäure 0,2608 Grm.) 0,3475 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3388 Grm. desselben Salzes (die Säure abgezogen 0,2389 Grm.) gaben 0,3087 Grm. Kohlensäure und 0,1735 Grm. Wasser.

III. 0,2674 Grm. (nach Abzug der Säure 0,1865 Grm.) gaben 0,2475 Grm. Kohlensäure und 0,138 Grm. Wasser.

Wenn das schwefelsaure Sarkosin, ähnlich den schwefelsauren Salzen anderer organischer Basen zusammengesetzt ist,

so enthält es 1 Aeq. Sarkosin in Verbindung mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat, und man mufs demnach, wenn die Schwefelsäure abgezogen wird, bei Berechnung der Analysen eine Formel erhalten, welche die Elemente des Sarkosins + 1 Aeq. Wasser in sich einschliefst.

Die Formel : $C_6 N H_7 O_4 + HO$ würde in 100 Theilen geben :

			Theorie	Analyse		
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	36,73	36,34	35,69	36,28
1 „	Stickstoff	14	„	„	„	„
8 „	Wasserstoff	8	8,16	7,90 *)	8,16	8,25
5 „	Sauerstoff	40	„	„	„	„
		98.				

Nach dem Gewichtsverluste, welchen das schwefelsaure Salz bei 100° erleidet, enthält dieses Salz 1 At. Krystallwasser = 6,1 pC.

Das schwefelsaure Sarkosin besteht aus :

			bei 100°	gefunden	
1 Aeq.	Schwefelsäure	40	28,89	29,25	30,36
1 „	Wasser	8	71,11	70,75	69,64
1 „	Sarkosin	89			
Atomgewicht des Sarkosins		137	100,00	100,00	100,00.

Ich habe zu meinem Bedauern meine Versuche über diese interessante Basis aus Mangel an Material nicht weiter vervielfältigen können, aber ich glaube, dafs man über ihre Zusammensetzung und ihr Atomgewicht nicht zweifelhaft seyn kann.

Nach der obigen Formel des Sarkosins erklärt sich seine Entstehung aus dem Kreatin auf eine befriedigende Weise.

---

*) Der Wasserstoffgehalt fiel in dieser Analyse etwas zu niedrig aus, was daher kam, dafs das Salz beim Mischen mit chromsaurem Bleioxyd zersetzt und das Wasser der Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, von dem ein Theil beim Auspumpen verloren ging.

Zieht man von den Elementen des krystallisirten Kreatins die des Sarkosins ab, so bleibt eine Formel, welche genau der Zusammensetzung des Harnstoffs entspricht:

1 Aeq. Kreatin	$C_8\ N_3\ H_{11}\ O_4$,	hiervon ab
1 „ Sarkosin	$C_6\ N\ H_7\ O_4$	
bleibt Harnstoff	$C_2\ N_2\ H_4\ O_2$.	

Es ist hiernach klar, dafs bei der Zersetzung des Kreatins durch Baryt Kohlensäure und Ammoniak secundäre Zersetzungsproducte sind, welche der Zerlegung des Harnstoffs ihre Entstehung verdanken; es hat sich in der That gezeigt, dafs eine Auflösung von Harnstoff in Barytwasser beim anhaltenden Sieden unter denselben Erscheinungen in kohlensauren Baryt und Ammoniak zerfällt. Ich habe zuletzt gefunden, dafs in der Flüssigkeit vor der beendigten Zersetzung des Kreatins durch Baryt, Harnstoff zugegen ist. Unterbricht man die Einwirkung zu dem Zeitpunkte, wo die Ammoniakentwickelung am stärksten ist, schlägt den freien Baryt durch Kohlensäure nieder, dampft zur Trockene ab und setzt dem Rückstand Salpetersäure zu, so erhält man eine krystallinische Masse, welche nach dem Pressen zwischen Fliefspapier mit Alkohol behandelt, an diesen salpetersauren Harnstoff abgiebt. Wird die alkoholische Lösung mit etwas Bleioxydhydrat erwärmt, so scheidet sich salpetersaures Bleioxyd ab und die Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen farblose Säulen, deren concentrirte wässerige Lösung durch Oxalsäure sogleich krystallinisch gefällt wird; beim Erhitzen schmelzen diese Krystalle leicht, entwickeln Ammoniak und hinterlassen einen weifsen Rückstand, der bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung von Cyansäurehydrat verschwindet.

Nach der für das Sarkosin festgesetzten Formel enthält es dieselben Elemente und in dem nämlichen relativen Verhältnifs wie das von Pelouze entdeckte Lactamid, und wie das von Dumas entdeckte Urethan, aber schon die Unlöslichkeit des

Sarkosins in Aether und Alkohol unterscheidet es hinlänglich von diesen beiden Substanzen.

Sarkosin und Harnstoff sind übrigens nicht die einzigen Producte der Zersetzung des Kreatins durch Baryt. Wenn man nämlich dem Alkohol, aus welchem das schwefelsaure Sarkosin krystallisirt ist, Wasser zusetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, so setzen sich daraus, lange vor dem Punkte, wo das Sarkosin krystallisiren würde, farblose lange Säulen oder Blätter ab, welche eine sehr schwach saure Reaction besitzen, und die ich defshalb anfänglich für eine Säure hielt, allein sie schmelzen und verflüchtigen sich, ohne einen Rückstand von Baryt zu hinterlassen; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und sind in etwa 30 Thln. Aether ebenfalls löslich; die wässerige Lösung bringt in Silbersalzen, Sublimat, essigsaurem Bleioxyd, in Kalk- und Barytsalzen keinen Niederschlag hervor; ich habe leider keine zu einer Analyse reichende Menge dieser Substanz erhalten, um entscheiden zu können, ob dieser Körper seiner Zusammensetzung nach dem Urethan entspricht, mit dem derselbe viele Aehnlichkeit besitzt.

Inosinsäure.

Wenn man die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, nachdem alles Kreatin auskrystallisirt ist, etwas weiter abdampft und dann allmälig mit kleinen Portionen Alkohol versetzt, bis dafs sie sich milchig trübt, so setzen sich aus dieser Mischung, wenn sie einige Tage ruhig stehen bleibt, gelbe oder weifse, körnige, blättrige oder nadelförmige Krystalle ab, die sich, wiewohl langsam, von der dicklichgewordenen Mutterlauge abfiltriren und durch Alkohol auswaschen lassen.

Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von vielerlei Stoffen, unter denen Kreatin niemals fehlt. War durch den Zusatz von Barytwasser nicht alle Phosphorsäure aus der Fleisch-

flüssigkeit ausgefällt, so enthält der Absatz phosphorsaure Bittererde, der Hauptbestandtheil derselben ist aber ein Kali- oder ein Barytsalz einer neuen Säure, die ich mit dem Namen *Inosinsäure* bezeichnen will.

War der Zusatz von Baryt genau hinreichend, um die Phosphorsäure auszufällen, so enthalten die Krystalle inosinsaures Kali, war Baryt überschüssig, so bestehen sie aus inosinsaurem Baryt, oder aus einem Gemenge beider Salze.

Um die Säure für sich darzustellen, löst man den Absatz in heifsem Wasser und setzt eine Auflösung von Chlorbarium zu dieser Lösung; man erhält alsdann nach dem Erkalten Krystalle von inosinsaurem Baryt, die nach einer zweiten Krystallisation vollkommen rein sind.

Die Inosinsäure läfst sich aus dem Barytsalz und dem Kupfersalz leicht rein darstellen, aus dem ersteren durch Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure, aus dem anderen durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure.

Die durch Zersetzung des Kupfersalzes erhaltene Flüssigkeit ist meistens durch aufgeschlämmtes Schwefelkupfer trübe und von brauner Farbe, aber durch etwas Blutkohle erhält man sie farblos.

Die in beiden Fällen erhaltene verdünnte Inosinsäure reagirt stark sauer und besitzt einen angenehmen, fleischbrühartigen Geschmack; abgedampft, hinterläfst sie einen Syrup, der nach wochenlangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt; wird derselbe mit Alkohol behandelt, so verwandelt sich die dicke Flüssigkeit in eine pulverige, feste, harte Masse, von der sich nur Spuren in Alkohol lösen; aus einer concentrirten wässerigen Lösung wird die Säure durch Alkohol in weifsen, nicht krystallinischen Flocken niedergeschlagen, sie ist nicht in Aether löslich.

Die mir zu Gebote stehende Menge der Säure reichte zur Analyse derselben nicht hin, aber die des Barytsalzes giebt über ihre Zusammensetzung hinreichenden Aufschlufs.

0,312 Grm. bei 100° getrocknetes Barytsalz lieferten, mit Kalknatron geglüht, 0,565 Grm. Platinsalmiak = 11,370 pC. Stickstoff.

Die Verbrennung des Kupfersalzes lieferte ein Gasgemenge, worin sich auf 137 Vol. Stickgas 673 Vol. Kohlensäure befanden; es ergiebt sich aus dieser qualitativen Analyse, dafs die Inosinsäure auf 5 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff enthält *).

0,4493 Grm. trockenes Barytsalz lieferte 0,2043 Grm. schwefelsauren Baryt = 30,07 Baryt.

0,5430 Grm. trockenes Barytsalz lieferte 0,2546 Grm. schwefelsauren Baryt = 30,75 Baryt.

0,4248 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

0,4178 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,380 Grm. Kohlensäure und 0,0975 Grm. Wasser.

Hiernach enthält das trockene Barytsalz :

			berechnet	gefunden	
10	Aeq. Kohlenstoff	60	23,96	24,46	24,80
2	» Stickstoff	28	11,18	11,37	11,37
6	» Wasserstoff	6	2,40	2,64	2,59
10	» Sauerstoff	80	31,95	31,12	30,83
1	» Baryt	76,4	30,51	30,41	30,41
	Aeq. des inosinsauren Baryts	250,4	100,00	100,00	100,00.

Nach Abzug des Baryts enthält die damit verbundene wasserfreie Säure :

---

*)		Stickstoff	Kohlensäure
Die II. Röhre gab		49	235
„ III. „ „		45	245
„ IV. „ „		42,5	193,5
		136,5	673,5

$N : CO_2 = 1 : 5.$

10 Aeq. Kohlenstoff
2 » Stickstoff
6 » Wasserstoff
10 „ Sauerstoff.

Denkt man sich den Baryt in diesem Salze durch 1 Aeq. Wasser vertreten, so ist die Formel der Inosinsäure:

$$C_{10}\ N_2\ H_7\ O_{11}.$$

Inosinsaure Salze. — Die freie Inosinsäure bringt in Kalk und Barytwasser keinen Niederschlag hervor, aber bei ruhigem Stehen und Verdampfen an der Luft bilden sich in diesen Mischungen durchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen von inosinsaurem Kalk und Baryt. Die freie Säure sowohl, wie die löslichen Salze derselben, fällen essigsaures Kupferoxyd; es entsteht ein schön grünblauer Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser nicht löslich ist und beim Kochen damit sich nicht schwärzt. Silbersalze werden durch inosinsaure Salze weifs gefällt, der Niederschlag ist gelatinös, von dem Ansehen des Thonerdehydrats und löst sich in Salpetersäure und Ammoniak. In Bleisalzen bringt die Inosinsäure einen weifsen Niederschlag hervor. Die Salze der Inosinsäure mit alkalischen Basen werden beim Erhitzen auf einem Platinblech zersetzt und verbreiten einen starken und angenehmen Geruch nach gebratenem Fleisch.

Inosinsaures Kali. — Dieses Salz erhält man aus dem Barytsalz durch vorsichtige Ausfällung des Baryts mittelst kohlensaurem Kali, sowie direct aus der Fleischflüssigkeit (siehe S. 318). Es ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt daraus in feinen, vierseitigen, langen Prismen; es ist unlöslich in Alkohol und wird davon schon aus verdünnten Lösungen in der Form eines körnigen Pulvers gefällt. Durch Zusatz von Alkohol zu einer mäfsig concentrirten Auflösung des Kalisalzes gerinnt dieselbe zu einem Brei von feinen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die folgende Kalibestimmung ist mit einem Salze gemacht, welches direct aus der Fleischflüssigkeit erhalten worden war. Zur

Analyse wurde das Kalisalz in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag wurde ausgewaschen und das Kali aus der Waschflüssigkeit in der Form von salpetersaurem Kali bestimmt.

0,4484 Grm. inosinsaures Kali verloren bei 100° 0,0987 Grm. Wasser = 22,02 pC.

0,3495 Grm des getrockneten Salzes lieferten 0,156 Grm. Salpeter.

Der Rechnung nach besteht das trockene Salz in 100 Theilen aus :

			gefunden
1 At. Inosinsäure	174	78,7	79,27
1 „ Kali	47,2	21,3	20,73
	221,2	100,0	100,00.

Nach dem bei 100° statt findenden Verlust enthält das Salz 7 Atome, entsprechend 22,5 pC. Krystallwasser.

Inosinsaures Natron krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, ist in Wasser äufserst leicht, in Alkohol unlöslich.

Inosinsaurer Baryt. — Dieses Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem, und ist unlöslich im Alkohol. 1000 Thle. Wasser lösen bei 16° 2,5 Thle. inosinsauren Baryt. Bei seiner Lösung in heifsem Wasser bietet es eine ähnliche Eigenthümlichkeit dar, wie der phosphorweinsaure Baryt; wenn eine bei etwa 70° gesättigte wässerige Lösung zum Sieden erhitzt wird, so schlägt sich ein Theil des Salzes in Gestalt einer harzähnlichen Masse nieder, und während Wasser von 60 — 70° eine Portion dieses Salzes löst, bleibt bei Anwendung derselben Menge siedenden Wassers stets ein Theil des Salzes ungelöst, und dieser Rückstand erleidet bei längerem Sieden mit Wasser eine Veränderung, wodurch er seine Löslichkeit auch in minder heifsem Wasser verliert.

Die Krystalle des Barytsalzes stellen längliche, vierseitige Blättchen von Perlmutterglanz dar; getrocknet sieht es aus wie

polirtes Silber; bei 100° verlieren die Krystalle Wasser und werden matt und undurchsichtig; in trockener Luft verwittern sie leicht.

0,555 Grm. krystallisirtes Barytsalz verloren bei 100° 0,1059 Grm. Wasser.

1,060 Grm. krystallisirtes Barytsalz verloren bei 100° 0,2020 Grm. Wasser.

Diefs giebt für 100 Thle. Salz 19,07 Thle. Wasser. Enthielte das Barytsalz wie das Kalisalz 7 At. Wasser, so würde es beim Trocknen 20 pC. Wasser verloren haben.

Inosinsaures Kupferoxyd. — Dieses Salz stellt, getrocknet, ein hellblaues, nicht krystallinisches Pulver dar; es ist in der gewöhnlichen Bedeutung unlöslich in Wasser, dasselbe löst nur so viel davon auf, dafs durch Blutlaugensalz in dieser Lösung eine schwache Röthung hervorgebracht wird, so wie sie etwa Kupfersalze bei ihrer $^1/_{500,000}$fachen Verdünnung zeigen; es ist nicht löslich in Essigsäure, leicht in Ammoniak mit blauer Farbe.

Inosinsaures Silberoxyd. — Der durch lösliche inosinsaure Salze in Silbersalzen entstehende gelatinöse Niederschlag ist in reinem Wasser etwas löslich, weniger in Wasser, welches salpetersaures Silberoxyd enthält; es schwärzt sich nicht, oder nur sehr unbedeutend im Lichte.

Der bei der Analyse des Kalisalzes (S. 321) erhaltene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das erhaltene Schwefelsilber in Chlorsilber verwandelt. 0,3495 Grm. trockenes Kalisalz lieferten in dieser Weise 0,216 Grm. Chlorsilber, entsprechend von 100 Thln. Kalisalz 49,99 pC. Silberoxyd. Wenn das Silbersalz dem Kalisalz proportional zusammengesetzt ist, so würden 100 Thle. Kalisalz 51,02 pC. Silberoxyd haben liefern müssen; es sind, wie bemerkt, 50 pC. erhalten worden. Diese Abweichung ist bedeutend, aber bei der Vornahme so vieler Operationen mit einer und derselben Menge Substanz, sind Fehler dieser Art unvermeidlich. Ich verberge

mir nicht, wie viel die Untersuchung der Inosinsäure und ihrer Salze zu wünschen übrig läfst, aber das Fleisch enthält nur sehr kleine Mengen dieser Substanzen, von denen ein grofser Theil für die Ermittelung ihrer Natur und Eigenschaften geopfert werden mufste.

Die Inosinsäure scheint ihrer Zusammensetzung nach zu den gepaarten Säuren zu gehören; als Hydrat gedacht, enthält sie die Elemente der wasserfreien Essigsäure, der Oxalsäure und des Harnstoffs:

Essigsäure	C_4		H_3	O_3
Oxalsäure	C_4			O_6
Harnstoff	C_2	N_2	H_4	O_2
Inosinsäurehydrat	C_{10}	N_2	H_7	O_{11}.

Wenn man die Säure mit etwas Bleihyperoxyd unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so verliert das Bleihyperoxyd seine braune Farbe und wird weifs; die abfiltrirte Flüssigkeit von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, setzt beim Verdampfen nadelförmige Krystalle ab; im concentrirten Zustande mit Salpetersäure vermischt, entsteht keine Fällung, aber man erhält beim Verdampfen kleine farblose, körnige Krystalle, die ich der geringen Menge Säure wegen, welche zu diesem Versuche diente, nicht näher untersuchen konnte.

Auf die Gewinnung der inosinsauren Salze aus der Fleischflüssigkeit hat die Temperatur, bei welcher die Fleischflüssigkeit abgedampft wird, einen grofsen Einflufs. Ich habe in manchen Fällen, wo die Abdampftemperatur 100° nie überstieg, keine Spur inosinsaures Kali oder Baryt erhalten, während Fleischflüssigkeit von demselben Thier ziemlich reichliche Mengen lieferte, wenn während des Abdampfens ein starker Luftstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet und dadurch ihre Temperatur auf etwa 50 — 60° erhalten wurde.

Kreatinin, ein Bestandtheil der Muskeln.

Versetzt man die Fleischflüssigkeit, aus der durch Alkohol die inosinsauren Salze ausgefällt wurden, mit einer neuen Portion Alkohol, so trennt sie sich nach dem Zusatz von etwa dem fünffachen Volum in zwei Schichten, von denen eine dicke syrupartige, von bräunlichgelber Farbe, welche etwa den zwanzigsten Theil der anderen beträgt, den Boden des Gefäfses einnimmt. Werden beide Schichten durch Schütteln mit einander gemischt, so tritt in der Ruhe dieselbe Scheidung wieder ein.

In der schweren, syrupartigen, bilden sich bei einer Temperatur von — 5° sehr bald eine Menge durchsichtiger, farbloser, vierseitiger Prismen, die in der Untersuchung als reines Chlorkalium erkannt wurden, sie schmolzen beim Erhitzen, ohne sich zu schwärzen, ihre wässerige Lösung fällte das salpetersaure Silberoxyd und gab mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, und in der mit Alkohol versetzten Mutterlauge zeigte sich keine Spur von Platinchloridnatrium.

Wird die leichtere Flüssigkeit von der schwereren, syrupartigen, durch Abgiefsen getrennt und letztere sodann mit ihrem Volum gewöhnlichem Aether versetzt, so entsteht eine milchige Trübung und es tritt in der Ruhe eine neue Scheidung ein.

Auf dem Boden des Gefäfses sammelt sich eine bernsteingelbe, syrupdicke Flüssigkeit, von der sich die darüberschwimmende leichtere, ätherhaltige, durch Abgiefsen leicht trennen läfst. Die schwerere besteht beinahe ganz aus milchsaurem Kali; die leichtere enthält ebenfalls eine gewisse Menge dieses Salzes, aber der Hauptbestandtheil derselben ist eine organische Basis, die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung sich als identisch mit Kreatinin erwiesen hat.

Wird die äther- und alkoholhaltige Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand bis zur schwachen Syrupconsistenz abge-

dampft, so erstarrt derselbe nach dem Erkalten zu einer Masse von feinen, blätterigen Krystallen, die sich bei Verdünnung mit Alkohol von der Mutterlauge abfiltriren lassen. Wenn diese Krystalle mit etwas Alkohol ausgewaschen, getrocknet und in siedendem Alkohol gelöst werden, so scheiden sich sogleich nach dem Erkalten dieser Lösung Krystalle ab, welche dieselbe Krystallform und alle Eigenschaften des Kreatins besitzen; sie verlieren bei 100° ihren Glanz, werden matt und verlieren 12 pC. Wasser. Die Mutterlauge giebt bei gelindem Verdampfen gelblich gefärbte vierseitige Tafeln. Mit etwas Bleioxydhydrat und Blutkohle behandelt, werden die Krystalle vollkommen farblos; ihre wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, in salpetersaurem Silberoxyd, Sublimat und Chlorzink bringt sie einen weifsen krystallinischen Niederschlag hervor, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, erhält man gelbe Krystalle von der Form und allen Eigenschaften des Kreatininplatinchlorids.

Von diesem Platinsalz hinterliefsen 0,3728 Grm. nach dem Glühen 0,1153 Grm. Platin = 30,92 pC. Diefs ist derselbe Platingehalt, wie im Kreatininplatinchlorid.

Eine Portion des Platinsalzes mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte ein Gasgemenge, worin sich auf 3 Vol. Stickgas 8 Vol. Kohlensäure befanden *).

Diefs ist dasselbe Verhältnifs wie im Kreatinin.

0,1513 Grm. der trockenen Krystalle lieferten 0,2316 Grm. Kohlensäure und 0,0865 Grm. Wasser.

Hiernach besteht dieser Körper in 100 Theilen aus :

---

*)		Stickstoff	Kohlensäure
II.	Röhre	60	156
III.	„	66	176
IV.	„	79	211
		205	543

N : C = 3 : 8.

Kohlenstoff 41,7
Stickstoff „
Wasserstoff 6,23
Sauerstoff „

Diese Resultate lassen über die Natur dieses Körpers und über das Vorkommen des Kreatinins im Organismus keinen Zweifel zu. Der Einwurf, dafs sich das Kreatinin durch die Einwirkung der freien Säure der Fleischflüssigkeit auf das Kreatin in der kurzen Zeit des zur Coagulation des Albumins nöthigen Erhitzens hätte bilden können, erledigt sich von selbst schon durch den Kreatiningehalt des neutralisirten Harns und durch die Thatsache, dafs das Kreatin selbst in Mineralsäuren von weit gröfserer Concentration, als die Säure in der Fleischflüssigkeit besitzt, aufgelöst und längere Zeit im Sieden erhalten werden kann, ohne die mindeste Veränderung zu erleiden.

Jetzt, wo die Natur dieser Substanz, welche ich anfänglich für eine Basis eigner Art hielt, erkannt ist, bedarf man der Umwege nicht, die ich einschlagen mufste, um bei ihrer Darstellung jede fremde chemische Action fern zu halten. Wenn man die Mutterlauge, aus der sich die inosinsauren Salze abgesetzt haben, im Wasserbade abdampft und mit kochendem Weingeist behandelt, so geht alles Kreatinin in Auflösung über; wird diese mit einer Auflösung von Zinkchlorür versetzt, so schlägt sich sogleich, oder nach einigen Stunden, die von Pettenkofer entdeckte Chlorzinkverbindung krystallinisch nieder, aus der sich durch einfache Behandlung mit Bleioxydhydrat das reine Kreatinin erhalten läfst.

Milchsäure.

Wenn die Flüssigkeit, aus welcher sich die inosinsauren Salze abgesetzt haben, im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt wird, so gehen alle milchsaure Salze in die Lösung über. Wird die Alkohollösung von dem

darin unlöslichen Syrup getrennt und der Alkohol durch Verdampfen entfernt, so bleibt ein gelber Syrup, der nach acht bis zehn Tagen zu einer weichen, krystallinischen Masse erstarrt; die Krystalle, die sich darin bilden, bestehen aus Kreatinin, Kreatin und dem Kalisalz einer stickstoffhaltigen Säure, die in ihren Eigenschaften von der Inosinsäure abweicht, sie sind umgeben von einer Mutterlauge, deren Hauptbestandtheil nicht krystallisirbares, milchsaures Kali ist.

Zur Darstellung der Milchsäure mischt man die dicke Masse mit einem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Vol. concentrirter und 2 Vol. Wasser gemischt) oder mit einer Auflösung von Oxalsäure von gleicher Stärke, von letzterer so viel, dafs ein krystallinischer Absatz entsteht und versetzt dieses Gemisch gleich darauf mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol.

Durch den Zusatz von Alkohol wird das schwefelsaure und saure oxalsaure Kali gefällt, die Milchsäure bleibt in Auflösung; man vermischt nun diese Flüssigkeit mit Aether, bis durch einen neuen Zusatz keine Trübung mehr entsteht, scheidet die Lösung von dem Absatz durch Filtration, destillirt den Aether und Alkohol ab und concentrirt den Rückstand im Wasserbade, bis er eine Syrupconsistenz angenommen hat. Diesen Syrup behandelt man auf's Neue mit einer Mischung von Alkohol und Aether; man setzt zuerst etwa $^1/_2$ Volum Alkohol und dann das fünffache Volum Aether zu, wodurch man eine beinahe reine Auflösung von Milchsäure in Aether erhält. Der Aether wird sodann durch Verdunstung entfernt und der Rückstand mit Kalkmilch gemischt, bis stark alkalische Reaction eintritt, filtrirt und die Lösung des milchsauren Kalks an einem warmen Orte stehen gelassen, wo sie bald zu einer Masse von Krystallen erstarrt, welche an sich farblos und weifs sind, aber durch die anhängende Mutterlauge gelb gefärbt erscheinen. Man verdünnt die Masse mit Alkohol, wirft den Brei auf ein Filter und verdrängt

die Mutterlauge durch Auswaschen mit Alkohol, bis dafs die Krystalle vollkommen weifs sind. Zur Scheidung von eingemengtem Gyps löst man sie in Weingeist von 60 pC., filtrirt, behandelt die Flüssigkeit, wenn sie gefärbt ist, mit etwas Blutkohle und dampft ab, wo man dann leicht vollkommen reinen milchsauren Kalk durch Krystallisation daraus erhält.

Aus allen Fleischsorten, bis auf Fischfleisch, läfst sich nach diesem Verfahren milchsaurer Kalk erhalten, aber die Behandlung des Fischfleisches macht eine Abänderung nöthig. Die Fleischflüssigkeit, welche z. B. aus Hechtfleisch erhalten wird, dampft man zur Syrupconsistenz ab und vermischt sie mit einer Auflösung von Gerbsäure in Wasser, wodurch ein dicker, gelblichweifser, in der Wärme pechartig zusammenfliefsender Niederschlag gebildet wird; die davon getrennte Flüssigkeit wird im concentrirten Zustande ganz wie oben angegeben, mit Schwefelsäure oder Oxalsäure behandelt, und man behält zuletzt in ätherischer Lösung ein Gemenge von Gallussäure (durch Oxydation der Gerbsäure gebildet) und Milchsäure, aus der die Gallussäure noch bei Entfernung des Aethers zum Theil auskrystallisirt. Ohne diese Krystalle zu trennen, sättigt man das Säuregemenge mit Kalkmilch, filtrirt die Flüssigkeit von dem sich tief dunkelbraun oder schwarz färbenden Rückstand ab, behandelt dieselbe, wenn sie gefärbt ist, mit Blutkohle und dampft sie zur Krystallisation ein, wo nach einiger Zeit milchsaurer Kalk von vollkommener Weifse auskrystallisirt.

Wenn aus dem reinen Kalksalze der Kalk durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft und das, was zurückbleibt, mit Aether behandelt wird, so löst dieser die reine Milchsäure auf, aus der sich jetzt jedes beliebige andere milchsaure Salz darstellen läfst.

1,276 Grm. Kalksalz verloren bei 100° 0,323 Grm. Wasser = 25,3 pC.

1,4735 Grm. Kalksalz verloren bei 100° 0,3806 Grm. Wasser = 25,8 pC.

0,4900 Grm. Kalksalz	(vom Huhn)	0.2195	kohlens. Kalk	= 25,53	pC.
0,4870 „	„ („ Pferd)	0,2245	„ „	= 25,81	„
0,5377 „	„ („ Fuchs)	0,2452	„ „	= 25,54	„
0,1805 „	„ („ Hecht)	0,0830	„ „	= 25,74	„
			Mittel	25,65	„

Der milchsaure Kalk enthält in 100 Theilen:

			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
1 At. Milchsäure	81	74,32	74,47	74,19	74,46	74,26
1 „ Kalk	28	25,68	25,53	25,81	25,54	25,74
	109.					

Der krystallisirte milchsaure Kalk enthält:

			gefunden	
1 At. milchsaurer Kalk	109	75,18	74,7	74,2
4 „ Wasser	36	24,82	25,3	25,8
	145	100,00	100,0	100,0.

0,274 Grm. Kalksalz (Ochs) lieferten durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,3335 Grm. Kohlensäure und 0,1152 Grm. Wasser.

0,6420 Grm. Kalksalz (Fuchs) lieferten 0,766 Grm. Kohlensäure und 0,274 Grm. Wasser.

Der milchsaure Kalk enthält in 100 Theilen:

			gefunden	
6 Aeq. Kohlenstoff	36	33,02	33,11	32,54
5 „ Wasserstoff	5	4,59	4,66	4,70
5 „ Sauerstoff	40	36,71	36,58	37,11
1 „ Kalk	28	25,68	25,65	25,65
	109	100,00	100,00	100,00.

Das aus dem Fleische erhaltene milchsaure Zinksalz lieferte:

0,499 Grm. Zinksalz verloren bei 100°	0,068 Wasser	= 13,6	pC.
1,3295 „ „ „ „ „	0,1775 „	= 13,3	„
	Mittel	13,4	„

0,564 Grm. krystallisirtes Zinksalz hinterließen nach dem Glühen 0,1645 Grm. Zinkoxyd = 29,16 pC.

0,3158 Grm. trokenes Zinksalz hinterließen 0,1052 Grm. = 33,31 pC. Zinkoxyd.

0,5690 Grm. lieferten durch Verbrennung 0,6125 Grm. Kohlensäure und 0.213 Grm. Wasser.

0,2260 Grm. lieferten durch Verbrennung 0,244 Grm. Kohlensäure und 0,0838 Grm. Wasser.

Das krystallisirte milchsaure Zinkoxyd enthält *):

				gefunden
1 Aeq.	Milchsäure	81	58,07	57,54
1 „	Zinkoxyd	40,5	29,03	29,16
2 „	Wasser	18	12,90	13,40
		139,5	100,00	100,00.

Den Elementen nach besteht das trockene milchsaure Zinkoxyd aus:

				gefunden	
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	29,63	29,35	29,44
5 „	Wasserstoff	5	4,11	4,16	4,12
5 „	Sauerstoff	40	32,93	33,18	33,13
1 „	Zinkoxyd	40,5	33,33	33,31	33,31
		121,5	100,00	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen ergiebt sich mit Evidenz, daſs die in dem Organismus der Thiere vorkommende stickstofffreie Säure

---

*) Nach Hrn. Engelhard und Maddrell's Untersuchung enthält der milchsaure Kalk (nach Fremy's Verfahren dargestellt) fünf (= 29 pC.) und das Zinksalz drei Aequivalente (= 18 pC.) Krystallwasser; es ist möglich, daſs die Abweichung in dem Wassergehalt dieser beiden aus dem Fleische dargestellten Salze darauf beruht, daſs letztere durch Verdampfen und nicht durch Abkühlung krystallisirt erhalten wurden.

identisch mit der Säure ist, welche in der Milch beim Sauerwerden entsteht und in welche Milchzucker, Amylon, Traubenzucker und Rohrzucker bei Berührung mit in Zersetzung begriffenen Thiersubstanzen übergeführt werden *).

Die unorganischen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit.

Es ist bereits von Chevreul die auffallend grofse Menge von anorganischen Materien, welche die Fleischbrühe vom Ochsen enthält, hervorgehoben worden; sie machten in seiner Untersuchung etwas mehr als den vierten Theil von dem Gewichte der beim Kochen des Fleisches in die Fleischbrühe übergehenden Stoffe aus. Von den von ihm durch Einäscherung erhaltenen Salzen wurden 81 pC. in Wasser gelöst, der unlösliche Bestandtheil der Asche bestand aus 5,77 phosphorsaurem Kalk und 13,23 Bittererde.

Wie man leicht bemerkt, sind die Salze mit alkalischen Basen die überwiegenden Bestandtheile der Fleischflüssigkeit; phosphorsaurer Kalk macht im Verhältnifs zu diesem und zur Bittererde die kleinste Menge aus.

Da man nun mit einer, der Gewifsheit nahen Wahrscheinlichkeit voraussetzen kann, dafs in einer so vollkommenen Maschine, wie der thierische Organismus ist, ein jeder Theil seine Bedeutung hat, so habe ich es für wichtig genug gehalten, einige Versuche über die Natur der in der Fleischflüssigkeit vorkommenden Mineralsäuren und alkalischen Basen und ihr gegenseitiges Verhältnifs anzustellen, die, so unvollständig sie auch sind, zu Anhaltspunkten für künftige Forschungen dienen dürften.

*) Nach den neuesten Untersuchungen von Maddrell und Engelhard ist die Milchsäure eine zweibasische Säure, sie bildet ein saures Salz mit Baryt, und ihre Formel mafs hiernach verdoppelt werden.

Der mit Form begabte Bestandtheil ist aus formlosen entstanden und kehrt in formlose zurück, und es sind diese letzteren vorzugsweise, mit welchen die Forschung beginnen mufs, und wenn durch die Untersuchung der Beweis geführt werden kann, dafs gewisse anorganische Bestandtheile in der Fleischflüssigkeit aller Thiere vorkommen und niemals darin fehlen, so mufs daraus gefolgert werden, dafs sie zu der Funktion der Muskeln, dieser höchst entwickelten Theile des Körpers, nothwendig sind, so wie auf der anderen Seite eine Abweichung in ihren relativen Verhältnissen auf eine Abweichung in irgend einer vitalen Thätigkeit schliefsen läfst.

Wenn die Fleischflüssigkeit ohne allen Zusatz von Baryt abgedampft wird, so nimmt sie, auch wenn die Temperatur 50° nicht übersteigt, zuletzt eine braune Farbe und einen Bratengeschmack an und hinterläfst nach dem Glühen eine Asche, die sich, wiewohl schwierig, weifs brennt; sie löst sich bis auf einen geringen Rückstand im Wasser, und in dieser Auflösung wird durch Säuren kein Aufbrausen hervorgebracht, sie enthält demnach keine kohlensauren Alkalien. Die nähere Untersuchung ergiebt, dafs nur phosphorsaure Alkalien und Chlormetalle Bestandtheile davon ausmachen.

Der Niederschlag, den man aus der Fleischflüssigkeit mit Baryt erhält, löst sich in vielen Fällen ganz in verdünnter Salpetersäure auf, und in denen, wo ein Rückstand von schwefelsaurem Baryt ungelöst bleibt, ist seine Menge so gering, dafs sie z. B. für ein ganzes Huhn oder einen ganzen Fuchs unbestimmbar ist. Schwefelsaure Salze oder Schwefelsäure fehlen hiernach in der Fleischflüssigkeit, eine Thatsache, welche von Berzelius bereits ermittelt ist.

Die aus der Asche der Fleischflüssigkeit erhaltenen löslichen Salze enthalten die verschiedenen Modificationen der Phosphor-

säure, welche durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd leicht zu unterscheiden sind.

Man weifs, dafs die Phosphorsäure mit den Alkalien drei verschiedene Salze bildet, zwei davon reagiren in ihrer wässerigen Lösung alkalisch, das dritte besitzt eine saure Reaction.

Wenn ein Salz der Phosphorsäure mit 3 At. Alkali (welches stark alkalisch ist) mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht wird, so entsteht ein *gelber* Niederschlag, die alkalische Reaction des phosphorsauren Alkalis verschwindet, und die Mischung ist nach der Fällung bei einem schwachen Ueberschufs des Silbersalzes ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Diese Eigenschaften erleiden durch Glühen dieser Salze keine Veränderung.

Die Salze der Phosphorsäure mit 2 At. Alkali, reagiren ebenfalls alkalisch; sie geben mit neutralem, salpetersaurem Silberoxyd denselben gelben Niederschlag, und die Mischung beider Salze ist nach der Fällung weder alkalisch, noch neutral, sondern sauer.

Werden diese Salze geglüht, so verwandeln sie sich in pyrophosphorsaure Salze, die, im Wasser gelöst, alkalisch reagiren und in salpetersaurem Silberoxyd einen *weifsen* Niederschlag bewirken. Nach der Fällung mit dem Silbersalz ist die Mischung neutral.

Die Salze der Phosphorsäure mit 1 At. Alkali reagiren stark sauer, in Silbersalzen entsteht damit ein *gelber* Niederschlag und die Mischung behält die saure Reaction.

Nach dem Glühen gehen diese Salze in metaphosphorsaure über, von denen das Kalisalz im Wasser nicht löslich ist; das metaphosphorsaure Natron löst sich leicht im Wasser und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder verschwindet,

Wenn man mit diesem Verhalten das der löslichen Bestandtheile der Asche der Fleischflüssigkeit vergleicht, so ergiebt sich

folgendes. Die Asche der Fleischflüssigkeit vom Ochsen, Pferd, Fuchs und Reh giebt mit Wasser eine stark alkalische Auflösung, welche durch neutrales, salpetersaures Silberoxyd zuerst weifs, sodann gelb gefärbt wird, und die Mischung zeigt sich nach der Fällung vollkommen neutral; es ergiebt sich hieraus, dafs die Asche Salze der Phosphorsäure mit zwei und mit drei Atomen Alkali enthält.

Wenn diese Asche mit Salpetersäure eingedampft und zum Glühen erhitzt, demnach das Chlor der Chlormetalle entfernt und diese als Oxyde den phosphorsauren Alkalien hinzugefügt werden, so ändert sich das Verhältnifs des weifsen zum gelben Silberniederschlag, aber stets sind Niederschläge von zweierlei Farben wahrnehmbar.

Die Asche der Fleischflüssigkeit vom Huhn weicht in diesem Verhalten ab, ihre wässerige Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd rein weifs, sie enthält demnach pyrophosphorsaures Alkali; und wenn diese Asche mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, somit eine neue Quantität Alkali dem phosphorsauren Alkali damit hinzugefügt wird, so behält der lösliche Bestandtheil derselben die Eigenschaft, das Silbersalz weifs zu fällen. Es geht hieraus hervor, dafs die Fleischflüssigkeit vom Huhn eine gewisse, wenn auch kleine, Menge phosphorsaures Alkali mit 1 At. Basis enthalten mufs, weil sonst nach der Behandlung der Asche mit Salpetersäure eine gewisse Menge dreibasisches, phosphorsaures Alkali hätte entstehen und dadurch ein gelber Niederschlag in den Silbersalzen hervorgebracht werden müssen.

Alles Alkali in der Fleischflüssigkeit des Ochsen, Pferdes, Fuchses reicht demnach nicht hin, um die darin vorhandene Phosphorsäure in das sogenannte neutrale, d. h. in das Salz mit 3 At. Basis überzuführen, bei dem Huhn ist das Alkali nicht hinreichend, um die Phosphorsäure in das Salz mit 2 At. Basis zu verwandeln.

Ich habe im Eingange bereits erwähnt, dafs die Fleisch-

flüssigkeit noch vor dem Punkte, wo die Phosphorsäure durch Baryt ausgefällt ist, wo sie also noch keinen Baryt enthält, eine alkalische Reaction annimmt.

Es ist hieraus klar, dafs die in der Fleischflüssigkeit vorhandenen organischen Säuren, Milchsäure, Inosinsäure etc. zusammengenommen, nicht hinreichen, um mit den darin enthaltenen Alkalien, Kali und Kreatinin neutrale Salze zu bilden, und es folgt daraus von selbst, dafs die saure Reaction der Fleischflüssigkeit durch die sauren Salze der Alkalien mit den drei Säuren, Phosphorsäure, Milchsäure und Inosinsäure bedingt wird. Die Inosinsäure macht einen zu kleinen Theil der Fleischflüssigkeit aus, als dafs man derselben einen merklichen Antheil an der sauren Beschaffenheit der Fleischflüssigkeit zuschreiben konnte, und es ist demnach diese abhängig von der Gegenwart von saurem, milchsaurem Alkali und saurem, phosphorsaurem Alkali (dem Salz der Phosphorsäure mit 1 At. Alkali), oder wenn man will, von den neutralen Salzen dieser Basen in Verbindung mit freier Milchsäure und freier Phosphorsäure.

Es ist klar, dafs sich diese beiden Säuren in die vorhandenen Alkalien theilen, und dafs mit der Menge der letzteren die Quantitäten der frei vorhandenen Säuren im Verhältnifs stehen müssen.

Zwischen den nicht mit Alkali verbundenen, im freien Zustande gedachten Säuremengen, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein; die frei vorhandenen Mengen dieser Säuren sind ihrer Verwandtschaft oder ihrem Wirkungswerthe proportional.

Wenn wir uns nun denken, dafs durch irgend eine Ursache die Menge der einen Säure in der Fleischflüssigkeit zunimmt, so mufs in gleicher Weise die Menge der anderen im freien Zustande wachsen. Und wenn durch irgend eine Ursache die Menge der einen freien Säure vermindert wird, so mufs in einem gleichen Verhältnifs die andere freie Säure abnehmen, es mufs sich zwischen beiden ein neuer Gleichgewichtszustand einstellen. Nehmen wir

an, dafs z. B. eine neue Quantität Phosphorsäure der in der Fleischflüssigkeit vorhandenen hinzugefügt wird, so mufs ein Theil derselben sich einer Portion Alkali des milchsauren Alkalis bemächtigen; es wird eine neue Quantität saures, phosphorsaures Alkali entstehen und eine entsprechende Menge Milchsäure in Freiheit gesetzt werden; ganz in gleicher Weise mufs eine entsprechende Menge Phosphorsäure in Freiheit gesetzt werden, wenn die vorhandene Milchsäure vergröfsert wird.

Da nun die Menge der Phosphorsäure hinreicht, um alles vorhandene Alkali zu sättigen, während die organischen Säuren in einem kleineren Verhältnifs zugegen sind und nicht genügen, um mit dem Alkali ein neutrales Salz zu bilden, so folgt hieraus, dafs mit dem Austreten von Milchsäure ein neutrales, phosphorsaures Salz und mit dem Austreten von Phosphorsäure ein neutrales, milchsaures Salz und freies Alkali entstehen müssen.

Das Salz der Phosphorsäure, welches nach Hinwegnahme aller organischen Säuren in der Fleischflüssigkeit bleibt, besitzt eine alkalische Reaction, und nach Hinwegnahme aller Phosphorsäure bleiben Salze der organischen Säuren, die ebenfalls eine alkalische Beschaffenheit besitzen.

Diese Betrachtungen führen von selbst auf die Erklärung einiger Vorgänge im thierischen Organismus. Wenn der Magen von dem Blute aus die nämlichen Säuren empfängt, welche wir als Bestandtheile der Fleischflüssigkeit kennen gelernt haben, so mufs das Blut während der Verdauung eine alkalischere Beschaffenheit erhalten, als es im normalen Zustande besitzt, und wenn demnach das Blut seine normale Beschaffenheit behaupten soll, so mufs es entweder von den Muskeln aus eine Quantität Säure empfangen, welche derjenigen genau gleich ist, die in den Magen überging, oder das überschüssige Alkali mufs den Muskeln zugeführt oder durch die Nieren secernirt werden. War der Harn des Thiers vor der Verdauung sauer, so mufs er, wenn letzteres Statt findet, während des Verdauungsprocesses

vorübergehend neutral oder alkalisch werden; enthielt er ein gewisses Verhältnifs freies Alkali, so mufs sich dieses vergröfsern.

Die Funktion der Nieren besteht, wie längst erkannt ist, in der Erhaltung eines Gleichgewichtszustandes in der Beschaffenheit der Bestandtheile des Blutes, welcher die Hinwegschaffung von Producten des Stoffwechsels und aller derjenigen Materien, welche die normale Zusammensetzung des Blutes ändern, in sich einschliefst, und in dieser Beziehung ist die Lösung der Frage, zu welchem Zwecke die Milchsäure in dem Organismus dient, von ganz besonderer Wichtigkeit. Ich habe hierüber einige Versuche angestellt, welche dazu dienen dürften, derselben näher zu kommen.

Ich habe mich zuvörderst wiederholt damit beschäftigt, die Milchsäure in frischem, sauer reagirendem Harn nachzuweisen, aber ich bin nicht glücklich genug gewesen, in dem Harn gesunder junger Männer, bei Anwendung desselben Verfahrens, durch das es mir gelungen ist, ihre Gegenwart in der Fleischflüssigkeit darzuthun, auch nur Spuren von dieser Säure zu entdecken. Der Harn wurde im Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die ausgeschiedenen freien Säuren in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft, sodann das halbe Volum Alkohol und sogleich darauf Aether zugesetzt, bis keine Trübung mehr bemerklich war. War Milchsäure zugegen, so mufste sie in dieser Flüssigkeit gelöst seyn, in welcher sich ein beträchtlicher Gehalt von Salzsäure zu erkennen gab. Der Aether wurde durch Verdampfen entfernt, das was zurückblieb, mit Wasser verdünnt und in der Kälte mit überschüssigem Silberoxyd versetzt; alle Salzsäure wurde auf diese Weise als Chlorsilber entfernt; wäre Milchsäure zugegen gewesen, so würde sich sehr lösliches, milchsaures Silberoxyd haben bilden müssen, aber nach dieser Behandlung blieb kein Silberoxyd in

der Auflösung zurück, es wurde durch Zusatz von Kalkmilch kein Silberoxyd gefällt, und die damit versetzte Lösung gab beim Verdampfen eine kleine Quantität von sehr reinem Harnstoff, aber keinen milchsauren Kalk.

Wurde gefaulter Urin auf dieselbe Weise behandelt, so wurde zuletzt essigsaurer Kalk in feinen Nadeln, aber ebenfalls kein milchsaurer Kalk erhalten.

Der sauer reagirende Harn gesunder Männer enthält demnach keine Milchsäure und keinen Stoff, aus dem sich Milchsäure in der Fäulnifs des Harns bilden könnte *).

Was die Gegenwart von Milchsäure in alkalischem Harn betrifft, so giebt folgender Versuch hierüber hinreichenden Aufschlufs. Drei Personen, worunter sich meine beiden Assistenten befanden, nahmen eine Quantität milchsaures Kali, welche hingereicht haben würde, um 30 Grm. milchsaures Zinkoxyd damit darzustellen. Nach dem Einnehmen wurde aller Harn zwei Stunden lang gesammelt. Vor dem Versuch besafs der Harn von jedem eine saure Reaction, der unmittelbar nach demselben gelassene war stark alkalisch, und es liefs sich darin das Kali mit Leichtigkeit nachweisen, dessen Menge den Gehalt des gewöhnlichen Harns übertraf. Auch in diesem Harn liefs sich die genossene Milchsäure nicht nachweisen, sie war bei ihrem Durchgang durch das Blut völlig verschwunden.

Es ist hieraus klar, dafs die Milchsäure in dem Organismus zu der Unterhaltung des Respirationsprocesses verwendet wird und die Rolle, welche Zucker, Amylon, überhaupt alle die Stoffe spielen, welche in Berührung mit Thiersubstanzen in Milchsäure überzugehen vermögen, hört jetzt auf eine Hypothese zu seyn: sie

*) Die Abwesenheit der Milchsäure in dem untersuchten Harn schliefst die Meinung nicht aus, dafs in gewissen Zuständen Milchsäure im Harn enthalten seyn könne, ähnlich wie diefs mit anderen Bestandtheilen des Thierkörpers Stattfindet, die im Harn gesunder Individuen fehlen, während sie sich darin in pathologischen Fällen nachweisen lassen.

verwandeln sich im Blute in milchsaure Salze, die eben so schnell wieder zerstört werden, wie sie sich bilden, und die sich nur da anhäufen, wo die Menge des Sauerstoffs kleiner wird, oder wo sich seiner Wirkung eine andere Thätigkeit entgegensetzt. Wenn man sich nun erinnert, dafs der Harn grasfressender Thiere eine grofse Menge freies Alkali enthält, welches von dem Blute abgesondert wird; dafs also in dem Blute ein Strom von Alkalien durch die ganze Körpermasse, und namentlich durch die Substanz der Muskeln sich bewegt, während die Flüssigkeit, welche die Blut- und Lymphgefäfse umgiebt (die Fleischflüssigkeit), ihre saure Beschaffenheit behält, so mufs nothwendig an diesen Stellen eine Ursache thätig seyn, welche die Hinwegführung der freien Säure hindert, oder eine solche, welche die hinweggeführten Säuren in jedem Augenblicke wieder neu erzeugt.

Die Blut- und Lymphgefäfse enthalten eine alkalische Flüssigkeit; die sie umgebende Fleischflüssigkeit ist sauer, die Substanz dieser Gefäfse selbst ist für die eine oder andere dieser Flüssigkeiten durchdringlich. Es sind diefs zwei Bedingungen zur Hervorbringung eines elektrischen Stromes, und es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dafs ein solcher an den vitalen Processen einen gewissen Antheil nimmt, obwohl seine Wirkung in eigentlich elektrischen Effecten nicht immer wahrnehmbar ist *).

*) Hr. Prof. Buff hat auf meine Veranlassung eine Säule construirt, die aus mit Blut durchtränkten Filzscheiben, Muskelsubstanz (Fleisch) und Gehirn bestand, durch diese Vorrichtung wurde eine sehr starke Ablenkung der Galvanometernadel hervorgebracht, die einen Strom in der Richtung des Blutes nach dem Muskel anzeigte.

Wasser anstatt des Gehirns angewendet, gab eine weit schwächere Wirkung. Die durch die Berührung des Blutes für sich mit dem Platin entstehende Wirkung auf die Nadel war der Richtung des ebenerwähnten elektrischen Stroms entgegengesetzt. Der Physiker wird natürlich in dieser Thatsache Nichts Auffallendes finden, da das Blut alkalisch, das Fleisch sauer reagirt und die Gehirnsubstanz eine kaum wahrnehmbare alkalische Beschaffenheit besitzt.

Ich habe bereits erwähnt, dafs die Fleischflüssigkeit aller Thiere ganz besonders reich an Kali ist, dafs sie Chlorkalium und nur Spuren von Kochsalz enthält; in dem Ochsenherzen fand Braconnot blofs Kali, kein Natron. So wie denn jedes constante Verhältnifs in der Form oder der Zusammensetzung in dem Thierkörper seine Bedeutung hat, so scheint mir diese Thatsache, der überwiegende Gehalt von Kali in der Fleischflüssigkeit nämlich, der Beachtung um so mehr würdig, da in der Blutflüssigkeit verhältnifsmäfsig nur kleine Mengen von Kali und überwiegende Mengen von Natronsalzen und von Kochsalz zugegen sind.

Um den Vorstellungen über diese Abweichungen eine bestimmte Richtung zu geben, habe ich einige Versuche für zweckmäfsig erachtet, in denen das relative Verhältnifs des Kalis und Natrons im Blute und der Fleischflüssigkeit vergleichungsweise festgestellt wurde.

In diesen Bestimmungen wurde die Phosphorsäure aus der Fleischflüssigkeit ausgefällt, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand eingeäschert. Die erhaltene Asche ist sehr schmelzbar und von eigenthümlicher Beschaffenheit, sie besteht beinahe ganz aus cyansaurem Kali und Cyankalium, gerade so wie der Rückstand der Einäscherung eines harnsauren Alkalis. Wenn diese Asche in Salzsäure gelöst wird, so entsteht durch die Zersetzung der Cyansäure ein Aufbrausen, wie von einem kohlensauren Salze; es bildet sich eine gewisse Menge Salmiak und es entwickelt sich reichlich Blausäure. Wenn man nun jetzt Platinchlorid zusetzt, um das Kali vom Natron zu trennen, so entsteht ein Niederschlag, der Ammoniumplatinchlorid enthält, wodurch die Kalibestimmung ungenau wird; es ist nothwendig, vor dem Zusatz des Platinchlorids die Auflösung der Asche in Salzsäure abzudampfen, den Rückstand zu glühen und den Salmiak auf diese Weise zu entfernen.

In der Analyse des Hühnerblutes von Henneberg, zu

welchem das Blut aller Hühner gedient hat, die zu meinen eigenen Versuchen verbraucht wurden, erhielt derselbe (das Kochsalz mit eingerechnet) auf 100 Thle. Natron 40,8 Grm. Kali; die Fleischflüssigkeit von denselben Hühnern lieferte auf 3,723 Grm. Kaliumplatinchlorid 0,374 Grm. Chlornatrium.

Das Ochsenblut gab auf 0,184 Grm. Platinchloridkalium 1,133 Grm. Chlornatrium.

Die Fleischflüssigkeit vom Ochsen lieferte auf 1,933 Grm. Platinchloridkalium 0,2536 Grm. Chlornatrium.

Das Pferdeblut gab auf 1,351 Grm. Chlornatrium 0,341 Grm. Platinchloridkalium.

Die Fleischflüssigkeit vom Pferd gab auf 4,414 Grm. Platinchloridkalium 0,544 Grm. Chlornatrium.

Das Fleisch eines auf der Jagd erlegten Fuchses gab auf 1,474 Grm. Platinchloridkalium 0,250 Grm. Chlornatrium.

Das Hechtfleisch lieferte auf 1,961 Grm. Platinchlorid 0,065 Grm. Chlornatrium.

Diese Resultate zusammengestellt, ergeben:

	Kali im Blut	Kali im Fleisch
auf 100 Thle. Natron im Huhn	40,8	381
» » » » » Ochs	5,9	279
» » » » » Pferd	9,5	285
» » » » » Fuchs	»	214
» » » » » Hecht	»	497.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, dafs diese Zahlen den Kaligehalt des Fleisches nur annähernd ausdrücken, weil es unmöglich ist, die Fleischflüssigkeit vom Ochsen, Pferde und Huhn frei von Blut und Lymphe, frei also von diesen an Natron reichen Flüssigkeiten zu erhalten; wäre es möglich gewesen, die Fleischflüssigkeit frei vom Blute zu erhalten, so würde sich der Kaligehalt noch weit gröfser herausgestellt haben, so zwar, dafs der Schlufs, dafs Natronsalze keine Bestandtheile der Fleischflüssigkeit ausmachen, der Wahrscheinlichkeit nicht

ermangelt, und wenn den Lymphgefäfsen, wie man glaubt, das Vermögen zukommt, die aus den Capillarien in die Muskel tretenden Natronsalze aufzunehmen und den grofsen Blutkanälen wieder zuzuführen, so erklärt sich dieses Verhältnifs auf eine einfache Weise.

Aus der grofsen Ungleichheit in der chemischen Natur und Beschaffenheit der in den verschiedenen Theilen des Thierkörpers circulirenden Flüssigkeiten ergiebt sich eine aufserordentliche Verschiedenheit in dem Durchlassungsvermögen der Gefäfswände für diese Flüssigkeiten. Wäre dieses Durchlassungsvermögen gleich, so müfsten sich in der Fleischflüssigkeit eben so viel Natron- und Kalisalze, wie im Blute befinden, aber das Blut vom Ochsen und Huhn enthält nahe ein Drittel von dem ganzen Salzgehalt des Blutes an Kochsalz, während von diesem Körper in der Fleischflüssigkeit kaum Spuren nachweisbar sind.

In einem ähnlichen Verhältnifs müssen die Gefäfse, welche Milch absondern, zu den Blutgefäfsen stehen, denn in der Kuhmilch sind die Kalisalze weit die Natronsalze überwiegend und in einem weit gröfseren Verhältnifs, wie im Blute vorhanden.

In manchen pathologischen Zuständen hat man*) an Orten, wo sich Muskeln und Knochen berühren, eine Anhäufung von freier Milchsäure und Phosphorsäure beobachtet, die an diesen Stellen im gesunden Zustande niemals wahrgenommen werden; die Auflösung und Hinwegführung des phosphorsauren Kalkes, das Verschwinden der Knochen, ist eine Folge dieses Zustandes; es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Ursache (oder eine der Ursachen) dieses Austretens der Säure aus der Muskelsubstanz die ist, dafs die Gefäfse, welche die Muskelflüssigkeit einschliefsen, eine Veränderung erlitten haben, wodurch sie die Fähigkeit, die darin enthaltene saure Flüssigkeit zurückzuhalten, einbüfsen.

---

*) Schmidt, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXI S. 329.

Das constante Vorkommen des Kochsalzes und phosphorsauren Natrons im Blut und die des phosphorsauren Kalis und Chlorkaliums in der Fleischflüssigkeit, rechtfertigt die Voraussetzung, dafs beide für die Vorgänge im Blut und in der Muskelflüssigkeit durchaus nothwendig sind.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, erklärt sich für viele Thiere die Nothwendigkeit des Zusatzes von Kochsalz zu ihrer Nahrung und der Antheil, den dieses Salz an der Blutbildung und dem Respirationsprocefs nimmt.

Es ist jetzt eine durch zahlreiche Analysen erwiesene Thatsache, dafs die Asche von Gewächsen, welche in gewissen Entfernungen von dem Meere wachsen, kein Natron oder nur Spuren von Natron enthält.

Die gewöhnliche Pottasche aus Binnenländern giebt hierzu die überzeugendsten Belege, nur selten enthält sie kohlensaures Natron, und wenn ein Natronsalz darin vorhanden ist, so ist diefs nicht phosphorsaures oder schwefelsaures Natron, sondern Kochsalz. Der Weizen, die Gerste, der Hafer, die Wurzelgewächse und blätterreichen Pflanzen im Odenwalde, in Sachsen und in Baiern enthalten nur Kalisalze, keine Natronsalze, und wenn sich in manchen Natron vorfindet, so ist auch Chlor vorhanden, und beide in dem Verhältnifs wie in dem Kochsalz.

Für Pflanzen, welche in der Nähe des Meeres in Küstenländern wachsen, ändern sich diese Verhältnisse; der Weizen, die Erbsen, die Leguminosen in den Niederlanden, enthalten phosphorsaures Kali, aber auch phosphorsaures Natron, immer aber ist das phosphorsaure Kali überwiegend.

Diefs ist selbst der Fall in den Seepflanzen, die in einem Medium leben, welches, verglichen mit seinem Gehalte an Natron, verschwindende Mengen von Kali enthält. Alle Seegewächse enthalten weit mehr Kali wie Natron.

In Beziehung auf diese beiden Basen ist demnach die Nahrung der Thiere nicht überall von gleicher Beschaffenheit.

Ein Thier, was von Pflanzen lebt, die phosphorsaure Salze und ein Natronsalz enthalten, erzeugt in seinem Leibe das zur Blutbildung unentbehrliche phosphorsaure Natron. Aber ein Thier, was in Binnenländern lebt, empfängt in den Samen, in den Kräutern, Wurzeln und Knollen, die es verzehrt, nur Kalisalze; es kann sich aus den phosphorsauren Salzen und dem phosphorsauren Kalk und Bittererde, durch Umsetzung mit dem Kalisalze, nur phosphorsaures Kali, der Hauptbestandtheil seines Fleisches, bilden, aber kein phosphorsaures Natron, welches einen nie fehlenden Bestandtheil seines Blutes ausmacht. Wo kommt nun dieses phosphorsaure Natron her? Die Beantwortung dieser Frage ergiebt sich leicht aus dem Verhalten des phosphorsauren Kalis zu Kochsalz; das phosphorsaure Kali (mit 2 At. Kali) ist an der Luft zerfliefslich, kaum krystallisirbar, von sehr schwach alkalischer Beschaffenheit.

Uebersättigt man Phosphorsäure mit Kali und dampft zur Krystallisation ab, so scheidet sich ein Salz aus, welches eine saure Reaction besitzt. Es giebt kein Salz, welches die eine Hälfte Basis so leicht abgiebt, wie das phosphorsaure Kali. Neutralisirt man Phosphorsäure mit Kali und setzt dieser Flüssigkeit Kochsalz zu und überläfst sie der freiwilligen Verdampfung, so scheidet sich ein phosphorsaures Salz ab, welches Kali und Natron enthält, in der Mutterlauge findet man Chlorkalium.

Es ist klar, dafs das phosphorsaure Kali bei Gegenwart von Chlornatrium sich umsetzt, ein Theil des Kaliums tritt an das Chlor; das Natrium nimmt seine Stelle in der phosphorsauren Verbindung ein, es entsteht phosphorsaures Natron.

Man begreift sonach die Bildung des phosphorsauren Natrons im Leibe eines Thieres, welches in seiner Nahrung neben phosphorsaurem Kali oder phosphorsauren Erdsalzen und Kalisalzen, keine Natriumverbindung aufser Kochsalz geniefst, und wenn in Binnenländern die Nahrung nicht Kochsalz genug enthält, um

das für die Blutbildung nöthige phosphorsaure Natron zu erzeugen, so muſs der Nahrung Kochsalz zugesetzt werden. Aus dem Kochsalz entsteht in diesem Fall durch seine Umsetzung mit phosphorsaurem Kali oder phosphorsauren Erdsalzen das phosphorsaure Natron des Blutes.

Daſs das phosphorsaure Natron für die normale Beschaffenheit des Blutes nothwendig und für die Vorgänge in demselben nicht ersetzbar ist durch das phosphorsaure Kali, dieſs scheint mir in den Eigenschaften beider Salze hinlänglich begründet zu seyn.

Durch das Blut wird die im Leibe erzeugte Kohlensäure wieder ausgeführt und an dieser Eigenschaft Kohlensäure aufzunehmen, hat die alkalische Beschaffenheit des Blutes, einen ganz bestimmten Antheil, so wie auf der anderen Seite auf das Vermögen, die Kohlensäure wieder abzugeben, die chemische Natur des Körpers, von dem die alkalische Reaction des Blutes abhängig ist, den entschiedensten Einfluſs ausübt.

Es ist bekannt, daſs das frisch von einem Thier genommene Blut beim bloſsen Schütteln mit Luft, beim Durchleiten von Wasserstoffgas, oder unter der Luftpumpe Kohlensäure abgiebt. Aus den Versuchen von Dr. Scherer, denen ich Gelegenheit hatte beizuwohnen, und andern weiſs man ferner, daſs das klare, von Blutkörperchen freie Serum von Ochsenblut z. B. nahe sein doppeltes Volum Kohlensäure aufnimmt, noch einmal so viel als wie ein gleiches Volum Wasser von derselben Temperatur aufzunehmen vermag. Die gröſsere Absorptionsfähigkeit des Blutserums ist durch eine chemische Verwandtschaft bedingt, durch einen Körper, der alkalisch reagirt; in der That beobachtet man, daſs wenn diese alkalische Beschaffenheit aufgehoben, wenn dem mit Kohlensäure gesättigten Blute Essigsäure zugesetzt wird, daſs in diesem Fall sogleich der Ueberschuſs der Kohlensäure entwickelt wird; dasselbe geschieht aber auch, wenn dieses Blut anhaltend, mit Gasen (Wasserstoffgas) geschüttelt und diese Gase erneuert werden.

Das nicht mit Kohlensäure gesättigte Blut entwickelt unter der Luftpumpe nahe an 5 pC. seines Volums Kohlensäure; durch Zusatz von Essigsäure vergrößert sich die Menge der frei werdenden Kohlensäure, aber auch unter diesen Umständen kann aus dem Blut nicht über sein halbes Volumen Kohlensäure erhalten werden.

Wäre die größere Absorptionsfähigkeit des Blutserums für Kohlensäure abhängig gewesen von der Gegenwart von kohlensaurem Natron und von dessen Uebergang in doppeltkohlensaures Natron, so setzt diefs voraus, dafs das Blut mindestens ein gleiches Volumen Kohlensäure in der Form von neutralem kohlensaurem Natron enthalten müsse. Wäre ein gleiches Volum Kohlensäure in der Form von neutralem kohlensaurem Natron im Blute und sonst keine freie Kohlensäure enthalten gewesen, so würde dieses Blut gerade das doppelte Volum Kohlensäure haben aufnehmen können, und es müfste beim Zusatz von Säuren, welche das kohlensaure Natron zerlegen, sein doppeltes Volum Kohlensäure wieder entwickeln. Die Säure würde im Ganzen drei Volume Kohlensäure ausscheiden müssen, von denen ein Volum in der Flüssigkeit gelöst bliebe. In den Versuchen von Scherer wurde aus Blutserum, welches sein doppeltes Volum Kohlensäure absorbirt hatte, nur halb so viel Kohlensäure entwickelt, als sich dieser Annahme nach hätte entwickeln müssen, es war weniger wie ein Volumen freier Kohlensäure im Blutserum zugegen, und es wurde defshalb von der Flüssigkeit in gleichem Verhältnifs mehr Kohlensäure zurückgehalten *).

*) Siehe Annal. Bd. XL S. 30.

I.	60 Vol. Blutserum	absorbirten	124	Kohlensäure
II.	56 „	„	111	„
	116		235.	

Nach Zusatz von 30 Kubikcentimeter Essigsäure zu dem ersten und 28 C.C. zu dem zweiten Blutserum, im Ganzen nach Zusatz

Wenn man 2000 Kubikcentimeter Ochsenblut mit der doppelten Menge Wasser vermischt zum Sieden erhitzt und das Gerinnsel ausprefst, so erhält man nahe 2000 C.C. ($^1/_3$ des Ganzen) einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Wenn die alkalische Reaction derselben von kohlensaurem Natron herrührt, so mufs in der durch Pressen erhaltenen Quantität ein Drittel vom ganzen im Blute vorhandenen kohlensauren Natron zugegen seyn. Auf ein Drittel durch Abdampfen concentrirt, müfste sie genau so viel kohlensaures Natron, als wie eine gleiche Menge Blut; auf ein Sechstel abgedampft das doppelte, auf $^1/_{12}$ das vierfache, auf $^1/_{24}$ das achtfache etc. enthalten.

Ich habe diese Flüssigkeit auf $^1/_{500}$ concentrirt, in diesem Zustande müfste sie einhundertsechsundsechszigmal so viel kohlensaures Natron enthalten, als das Blut, wäre dieses Salz ein Bestandtheil des Blutes. Mit kohlensaurem Gase zusammengebracht, absorbirte diese concentrirte Flüssigkeit dreimal ihr eigenes Volum Kohlensäure. 20 C.C. absorbirten 60 C.C. Kohlensäure. Es ist nun völlig gewifs, dafs wenn dieses Absorptionsvermögen abhängig gewesen wäre von der Gegenwart von kohlensaurem Natron, so müfste die nicht gesättigte Flüssigkeit, mit Säuren versetzt, ihr dreifaches Volum kohlensaures Gas entwickeln, von dem $^1/_3$ in der Flüssigkeit gelöst blieb, während $^2/_3$ in Gasform austreten mufsten. Aus 20 C.C. der concentrirten Flüssigkeit müfsten 40 C.C. freie Kohlensäure erhalten

von 58 C.C. Essigsäure entwickelten sich aus 174 Vol. des Gemenges (116 Vol. Blutserum und 58 Vol. Essigsäure) 89 Vol. Kohlensäure.

Wäre im Blute 1 Vol. Kohlensäure in der Form von kohlensaurem Natron zugegen gewesen, so hätten sich 177 Vol. Kohlensäure entwickeln müssen, nämlich 235 — 58 (das Volumen der Essigsäure). Nach diesen Versuchen berechnet sich der wirkliche Kohlensäuregehalt des angewandten Blutserums auf 28 pC. des Volums vom Blut.

werden, — *aber diese Flüssigkeit entwickelt mit Säuren keine mefsbare Spur kohlensaures Gas.*

Nach den Beobachtungen von Hrn. Prof. Marchand ist diese Flüssigkeit, wenn sie mit Säure versetzt worden ist, nicht frei von Kohlensäure, die man nach seinen Beobachtungen durch Erhitzen daraus erhält. Aber wenn wir im allergünstigsten Fall annehmen, sie bliebe mit Kohlensäure nach dem Säurezusatz gesättigt, so ist klar, dafs nicht mehr kohlensaures Natron darin enthalten seyn kann, als dem Kohlensäure Volum entspricht, durch welches der einhundertsechsundsechzigste Theil vom Volum des Blutserums gesättigt wird. (Auf 1000 C.C. Blutserum so viel Natron, als von 6 C.C. Kohlensäure gesättigt wird = 0,026 kohlensaures Natron oder ⅖ Gran).

Das Blutserum absorbirt demnach einhundertsechsundsechzig mal mehr Kohlensäure, als es nach dem gröfsten Verhältnifs an kohlensaurem Natron, was sich darin annehmen läfst, absorbiren dürfte, und es hat sonach das kohlensaure Natron, wenn es überhaupt einen Bestandtheil der Blutflüssigkeit ausmacht, an dieser Absorptionsfähigkeit nur einen höcht untergeordneten Antheil.

Wie die nähere Untersuchung des Blutserums, sowie die Analyse der Blutaschen ergeben, hängt die alkalische Beschaffenheit des Blutes von einem Gehalte an phosphorsaurem Natron ab. Wo sollte in der That das kohlensaure Natron in dem Blute eines Menschen, der von Brod und Fleisch lebt, oder in dem eines Thieres, welches nur Fleisch empfängt, herkommen, da in diesen Nahrungsmitteln die Alkalien und Phosphorsäure in dem Verhältnifs, in welchem sie sich zu zwei- und dreibasischem Salze miteinander verbinden, zugegen sind *).

*) Die Versuche von Hrn. Prof. Erdmann über die Einäscherung von Weizen (diese Annal. Bd. LIV S. 354) lassen kaum einen Zweifel

Es giebt kein Salz, dessen chemischer Character dem des Blutserums näher kommt, wie das phosphorsaure Natron, es giebt keins, welches für die Aufnahme und vollkommene Hinwegführung der Kohlensäure aus dem Körper geeigneter ist. Dieses Salz verhält sich gegen Kohlensäure genau wie das neutrale kohlensaure Natron, es absorbirt in seiner wässerigen Lösung das kohlensaure Gas mit derselben Leichtigkeit, mit dem Unterschiede jedoch, dafs es durch dieselben Ursachen, welche das neutrale und doppelt kohlensaure Natron zerlegen, die aufgenommene Kohlensäure weit leichter wieder abgiebt, ohne, wie das Natron, bei seinem Uebergang aus dem doppelt kohlensauren in das einfach saure Salz Kohlensäure zurückzubalten.

Wenn man Kohlensäure mit einer Auflösung von 1 Theil trockenem phosphorsaurem Natron (PO_5, 2 NaO, HO) in 100 Theilen Wasser zusammenbringt, so wird doppelt so viel Kohlensäure absorbirt, als das Wasser für sich bei derselben Temperatur aufgenommen haben würde *).

Durch einfaches Schütteln mit Luft, oder bei Aufhebung des Luftdruckes, werden bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ der aufgenommenen Kohlensäure wieder abgeschieden, die beim Zusammenbringen mit frischer Kohlensäure wieder aufgenommen werden **).

---

zu, dafs die dreibasischen phosphorsauren Alkalien ihre Entstehung der Einwirkung der Kohle auf ein- oder zweibasische Salze beim Glühen oder der Zersetzung des Kochsalzes verdanken. In den Analysen von Henneberg, wo letztere vermieden wurde, beweist die Entstehung von pyrophosphorsaurem Natron, dafs das Hühnerblut das phosphorsaure Natron mit 2 At. Natron (PO_5, 2 NaO HO) enthält.

*) Eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von phosphorsaurem Natron ist als eins der angenehmsten salinischen Purgirmittel empfehlungswerth.

**) Eine Lösung, welche auf 100 Theile Wasser 1 Theil trockenes 2 NaO HO, PO_5 enthält, mit luftfreier Kohlensäure geschüttelt, absorbirte :

Durch einfache Verdunstung an der Luft der mit Kohlensäure gesättigten Lösung des phosphorsauren Natrons entweicht die Kohlensäure, und das alkalisch reagirende phosphorsaure Salz bleibt mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, ohne also Kohlensäure zurückzubehalten, zurück.

Bei der Aufnahme von Kohlensäure in das Blut stellt sich zwischen der Phosphorsäure und Kohlensäure ein ähnliches Gleichgewichtsverhältnifs ein, wie diefs zwischen der Milchsäure und Phosphorsäure in der Fleischflüssigkeit besteht; ähnlich wie sich diese letzteren in das Kali theilen, so theilen sich Kohlensäure und Phosphorsäure in das Natron des Blutes. Es giebt kein Verhältnifs, welches der Abscheidung der einen oder der anderen Säure günstiger ist.

	I.	II.	III.	IV.	
Lösung C.C.	59	38	62	56	
absorbirte Kohlensäure C.C. . . .	104	77	114	112	
100 Thle. Lösung absorbiren also	176	203	183	200.	Mittel 190.

Das Wasser, welches zur Auflösung diente, wurde eben so behandelt und absorbirte :

	I.	II.	III.	
Wasser C.C. . . .	104	75	54	
Kohlensäure C.C. .	98	64	52	
100 Thle. Wasser also	95	85	98	Mittel 90.

Eine Lösung von 2 NaO HO, PO_5 wie oben, wurde mit Kohlensäure gesättigt, dann mit Luft so lange geschüttelt, als Kohlensäure durch erneute Luft ausgetrieben werden konnte. Diese Lösung mit luftfreier Kohlensäure zusammengebracht, nahm davon auf :

	I.	II.	III.	IV.	
Lösung	62	67	68	89	
Kohlensäure	88	91	99	116	
100 Thle. Lösung nahmen also auf	143	134	145	130.	Mittel 138.

Eine Lösung von 2 NaO HO, PO_5, wie oben mit Kohlensäure gesättigt, wurde unter der Luftpumpenglocke von Kohlensäure möglichst befreit (zwei Stunden unter 2''' Druck), dann mit Kohlensäure zusammengebracht; sie absorbirte :

	I.	II.	III.	
Lösung	74	80	70	
Kohlensäure	99	107	96	
100 Thle. Lösung	120	133	137.	Mittel 130.

Wenn wir annehmen, dafs sich die Kohlensäure eines Theils des Natrons bemächtigt, so können wir uns denken, dafs die mit dieser Portion Basis verbundene Phosphorsäure von dem Platze, den sie ursprünglich eingenommen, verdrängt und damit frei wird, aber sie tritt defswegen aus der Verbindung noch nicht aus. Nur dann läfst sich sagen, das die Kohlensäure in kohlensaures Natron übergeht, wenn die freigewordene Phosphorsäure hinweggenommen und anderwärts verwendet worden ist; aber diese verdrängte Phosphorsäure ist stets vorhanden und ihre Fähigkeit, sich mit dem Natron wieder zu vereinigen, ist ungeschwächt. Die kleinste Ursache, welche hinzutritt, um ihrer Affinität das Uebergewicht zu geben (und dazu gehören alle die Ursachen, welche die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Natron verringern), reicht hin, um die Kohlensäure zu verdrängen und die ursprüngliche Verbindung wieder herzustellen. Das blofse Schütteln mit Luft, die Verdunstung des Wassers, worin die Verbindung gelöst ist, die Aufhebung des Luftdruckes, alle diese auf neutrales kohlensaures Natron ganz wirkungslose Ursachen bewirken eine Zersetzung und eine Trennung der von dem phosphorsauren Natron im Blute aufgenommenen Kohlensäure und in dieser Weise wird der Kohlensäuregehalt des Blutes auf einer constanten Gröfse erhalten. Tritt mehr Kohlensäure aus dem Körper zum Blute, so wird in gleichem Grade mehr Phosphorsäure frei, und damit ist eine entsprechend leichtere und vollkommnere Abscheidung dieses Gases in der Lunge gegeben. Wird mehr Natron aufgenommen, so tritt ein Theil der Kohlensäure, die sonst durch die Lunge und Haut entwichen wäre, in der Form von kohlensaurem Natron durch die Harnwege aus.

Es läfst sich voraussehen, dafs ein genaueres Studium des Einflusses, welchen Alkalien, Salze und Mineralsäuren auf den Respirationsprocefs im gesunden Zustande ausüben, zu den

schönsten und lohnendsten Resultaten für ihre Anwendung in gewissen Krankheiten führen mufs.

Es ist bereits hervorgehoben worden, dafs in der Fleischflüssigkeit die Menge des phosphorsauren Kalks, verglichen mit der der phosphorsauren Bittererde, sehr gering ist, in der That enthält die Fleischflüssigkeit vom Ochsen so wenig Kalk, dafs von vielen Pfunden Fleisch die erhaltene Menge desselben nur wenige Milligramme betrug, aber in der Fleischflüssigkeit vom Huhn liefs das relative Verhältnifs beider eine genauere Bestimmung zu.

Die Fleischflüssigkeit wurde mit Barytwasser ausgefällt, der Barytniederschlag in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure niedergeschlagen, sodann durch Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak die Phosphorsäure entfernt; Kalk und Bittererde blieben nach dieser Operation in Auflösung; es wurden hieraus erhalten 0,72 Grm. kohlensaurer Kalk auf 0,431 Grm. phosphorsaures Bittererdeammoniak, oder auf 10 Gewichtstheile Kalk 89,2 Gewichtstheile Bittererde.

Das Verhältnifs der an Alkalien in der Fleischflüssigkeit vom Ochsen gebundenen Phosphorsäure zu derjenigen Menge dieser Säure, welche sich darin mit Bittererde vereinigt findet, wurde in folgender Weise ermittelt. Der durch Barytwasser erhaltene Niederschlag enthält alle Phosphorsäure, theils an Baryt (als PO_5 3 BaO), theils an Bittererde (als PO_5, 3 MgO) gebunden. Derselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt. Hierdurch wurde die Bittererde in der Form von phosphorsaurer Ammoniakbittererde gefällt. Die davon abfiltrirte Lösung enthielt die überschüssige Phosphorsäure; mit Bittersalz versetzt, lieferte sie einen neuen Niederschlag desselben Salzes. Die Menge des ersten verhielt sich zu der des zweiten Niederschlags wie 0,2782 zu 0,974, oder wie 1 : 3,5. Auf 2 At. Phosphorsäure, die mit Bittererde vereinigt ist, enthält die Fleischflüssigkeit

des Ochsen 7 At. Phosphorsäure, die an Alkalien gebunden sind. In einem anderen Versuch wurde das Verhältnifs wie 1 : 3,2 gefunden.

Allgemeine Resultate der vorstehenden Untersuchung.

Für eine künftige Chemie der Nahrungsmittel geht aus dieser Untersuchung hervor, dafs durch das Kochen des Fleisches eine wesentliche Aenderung in seiner Zusammensetzung bewirkt wird; je nach der Dauer des Kochens und der Wassermenge tritt eine mehr oder weniger vollständige Scheidung der löslichen von den unlöslichen Bestandtheilen des Fleisches ein. Die Fleischbrühe enthält lösliche Phosphate mit alkalischen Basen, milchsaure, inosinsaure Salze, phosphorsaure Bittererde und nur Spuren von phosphorsaurem Kalk; das gekochte Fleisch enthält vorzugsweise phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde.

Es ist klar, dafs wenn das als Speise genossene Fleisch in dem Leibe wieder in Fleisch übergehen, wenn ihm die Fähigkeit bleiben soll, sich in dem ursprünglichen Zustande wieder zu erzeugen, so darf dem frischen Fleisch bei seiner Zubereitung zu einem Nahrungsmittel keiner seiner Bestandtheile entzogen werden. Wenn in irgend einer Weise seine Zusammensetzung geändert, einer der Bestandtheile, der zu seiner Constitution gehört, entzogen wird, so ändert sich in gleichem Verhältnifs die Fähigkeit des Fleischstückes, die ursprüngliche Form und Beschaffenheit, von der seine Eigenschaften im lebendigen Körper abhängen, in dem lebenden Körper wieder anzunehmen.

Es ergiebt sich hieraus, dafs das gekochte Fleisch, wenn es ohne die Fleischbrühe genossen wird, zur Ernährung um so weniger sich eignet, je gröfser die Wassermenge war, in der es gekocht wurde, und je länger das Kochen dauerte.

Durch Ausziehen des gehackten Fleisches mit kaltem Wasser verliert es seinen ganzen Gehalt von Albumin. Der fibrinreiche ausgewaschene Rückstand mit Wasser gekocht, ist völlig geschmacklos; es ist klar, dafs alle schmeckenden und riechenden Bestandtheile des Fleisches in dem Fleische selbst sich in löslichem Zustande befinden und beim Kochen in die Fleischbrühe übergehen. Der Geruch und Geschmack des gebratenen Fleisches rührt von den löslichen Bestandtheilen der Fleischflüssigkeit her, welche durch den Einflufs der höheren Temperatur eine schwache Veränderung erlitten haben. Fleisch, welches durch Auskochen mit Wasser geschmacklos geworden ist, erhält den Geschmack und alle Eigenthümlichkeiten des gebratenen Fleisches, wenn es mit einem bis zum Dunkelbraunwerden abgedampften kalten Wasserauszug von frischem Fleische befeuchtet und damit erwärmt wird. Alle Fleischsorten verhalten sich in dieser Hinsicht auf gleiche Weise; die riechenden und schmeckenden Bestandtheile sind in dem gebratenen Fleische in Lösung oder in löslichem Zustande vorhanden. Die Flüssigkeit, die man durch Auslaugen von verschiedenen Fleischsorten mit kaltem Wasser, und nach dem Erhitzen zum Sieden, nach dem Gerinnen des Albumins erhält, besitzt stets den allgemeinen Geschmack einer Fleischbrühe, aber jede für sich hat aufserdem noch einen besonderen Geschmack, welcher an Geschmack und Geruch des gebratenen Fleisches der verschiedenen Fleischsorten erinnert, so zwar z. B., dafs wenn dem gekochten Fleisch vom Ochsen die concentrirte Fleischflüssigkeit von Rehfleisch oder Hühnerfleisch zugesetzt wird, dafs sich alsdann dieses Fleisch vom Reh- oder gebratenem Hühnerfleisch nicht unterscheiden läfst. Ein kleiner Zusatz von Milchsäure (von sehr wenig frischem Sauerkraut z. B.), oder von Chlorkalium, welches stets einen Bestandtheil aller Fleischbrühen ausmacht, erhöht das pikante des Fleischbrühgeschmacks, so wie auf der anderen Seite eine alkalische

Flüssigkeit, oder der Zusatz von Blut den Fleischbrühgeschmack bis zum Faden herabbringt.

Aus den verschiedenen Fleischsorten erhält man durch Auslaugen mit kaltem Wasser alles darin vorhandene Albumin in gelöstem Zustande. Die Menge geronnenen Albumins, welches sich beim Erhitzen dieser Fleischflüssigkeit abscheidet, ist sehr verschieden und scheint in einer gewissen Beziehung zu dem Alter des Thieres zu stehen. Das Fleisch von alten Thieren ist verhältnifsmäfsig arm an Albumin, und im Gegensatz hierzu um so reicher an Fibrin, so wurde z. B. aus dem Fleisch von einem alten Pferde noch nicht der zehnte Theil der Albuminmenge erhalten, welche ein gleiches Gewicht Ochsenfleisch lieferte.

Die Fleischfaser für sich ist überall von einer albumiinhaltigen Flüssigkeit umgeben; davon durch Auslaugen befreit, ist sie von allen Thieren von gleicher Beschaffenheit. Beim Kochen mit Wasser wird die ausgelaugte Fleischfaser hart und hornartig, und diefs um so mehr, je länger das Kochen dauerte. Es ist demnach klar, dafs die zarte Beschaffenheit des gekochten oder gebratenen Fleisches von der Menge des zwischen der Fibrinfaser gelagerten und gerinnenden Albumins herrührt; das Zusammengezogen- oder Hartwerden der Fibrinfaser wird dadurch bis zu einem gewissen Grade gehindert. Diese Beschaffenheit hängt übrigens noch ab von der Dauer des Kochens, denn auch das Albumin wird durch das Kochen fester, ohne übrigens jemals eine zähe Beschaffenheit anzunehmen.

Der Einflufs des heifsen Wassers auf die Qualität des Fleisches und der Fleischbrühe bedarf hiernach kaum einer weiteren Auseinandersetzung.

Wird das zur Speise bestimmte Fleisch in den Topf gethan, wenn sich das darin befindliche Wasser im starken Aufwallen befindet und das Sieden einige Minuten unterhalten, alsdann so viel kaltes Wasser hinzugeschüttet, dafs die Temperatur des

Wassers dadurch auf 74 oder 70° herabgebracht wird und in dieser Temperatur einige Stunden erhalten, so hat man alle Bedingungen vereinigt, um dem Fleischstück die zum Genusse geeignetste Beschaffenheit zu geben.

Durch das Einbringen in das siedende Wasser coagulirt sogleich von der Oberfläche abwärts das Albumin, welches in diesem Zustand eine Hülle bildet, die dem aufserhalb befindlichen Wasser nicht mehr gestattet, in das Innere des Fleischstückes zu gelangen, aber die Temperatur pflanzt sich allmälig bis zum Innern fort und bewirkt dort die Ueberführung des rohen Fleisches in den Zustand des gekochten oder gebratenen Fleisches. Das Fleisch bleibt saftig und so schmackhaft, als es beim Braten nur werden kann, denn der gröfste Theil der schmeckenden Bestandtheile des Fleischstückes bleibt unter diesen Umständen im Fleisch.

Wenn man sich erinnert, dafs das Albumin des Fleisches schon bei einer Temperatur von 52° C. zu gerinnen anfängt, dafs es bei 56,5° (Berzelius) vollkommen geronnen ist, so sollte man voraussetzen, dafs es nicht nöthig wäre, das Fleisch bei seiner Zubereitung einer höheren Temperatur auszusetzen. Aber bei dieser Temperatur gerinnt der Farbstoff des Blutes noch nicht, das Fleisch ist geniefsbar, aber das bluthaltige Fleisch erhält unter diesen Umständen eine sogenannte blutige Beschaffenheit, die es erst dann verliert, wenn es durch seine ganze Masse hindurch eine Temperatur von 65 bis 70° angenommen hat.

In dem Innern eines sehr grofsen Fleischstückes, welches gekocht oder gebraten worden ist, kann man an der Farbe, die das Fleisch zeigt, mit Sicherheit die Temperatur der verschiedenen Stellen beurtheilen. An den blutigen Stellen war die Temperatur niedriger als 62°. Beim Kochen oder Braten von Vögeln, deren Fleisch weifs ist und wenig Blut enthält, übersteigt die Temperatur des Innern bei einer guten Zubereitung

selten 54 — 60°, sie werden, wie man sagt, rascher gar, wie blutreiches Fleisch.

Durch das Umwickeln kleiner Fleischstücke mit Speck, wird das Austreten der schmeckenden Bestandtheile in die Fleischflüssigkeit und das Verdunsten des Wassers, welches ein Festerwerden zur Folge hat, gehindert und die Oberfläche abwärts in der Beschaffenheit erhalten, welche sonst nur das Innere gröfserer Fleischstücke besitzt.

Das Einbringen des Fleischstückes in siedendes Wasser ist das für die Zubereitung des Fleisches das beste, aber für die Qualität der Fleischbrühe ungünstigste Verfahren. Wird im Gegensatz das Fleischstück in kaltes Wasser gethan und dieses ganz allmälig zum Sieden gebracht, so tritt vom ersten Augenblicke an ein Austausch der in dem Fleischstück enthaltenen Fleischflüssigkeit und des aufserhalb befindlichen Wassers ein. Die löslichen und schmeckenden Bestandtheile des Fleisches treten an das Wasser; das letztere gelangt in das Innere des Fleischstückes und laugt dieses mehr oder weniger stark aus. Das Fleisch verliert, die Brühe gewinnt an schmeckenden Bestandtheilen, durch das Austreten von Albumin, welches gewöhnlich abgeschäumt wird, verliert vorzüglich die Oberfläche des Fleischstücks ihre kurze Beschaffenheit, sie wird zähe und hart. Je dünner das Fleischstück ist, desto mehr tritt diese letztere Beschaffenheit ein, und wenn es in diesem Zustande ohne die Brühe genossen wird, verliert es nicht blofs an seiner Ernährungsfähigkeit, sondern auch an seiner Verdaulichkeit, insofern die Fleischflüssigkeit selbst, deren Bestandtheile sich in der Fleischbrühe befanden, an der Magenverdauung keinen Antheil mehr nehmen kann. Die Fleischbrühe enthält nämlich zwei Hauptbestandtheile des Magensaftes.

Man hat sich lange Zeit hindurch gefallen, der beim Kochen des Fleisches sich lösenden Leimsubstanz, welche der concentrirten Fleischbrühe die Eigenschaft des Gelatinirens ertheilt,

die Haupteigenschaften oder Eigenthümlichkeiten der Fleischbrühe zuzuschreiben, allein es kann keinen gröfseren Irrthum geben. Die einfachsten Versuche beweisen, dafs die Quantität der gelösten Leimsubstanz in einer gut bereiteten Fleischbrühe so klein ist, dafs sie gar nicht in Rechnung genommen werden darf, um ihre Eigenschaften zu erklären; die Leimsubstanz ist an und für sich ganz geschmacklos, und von ihr kann der Geschmack der Fleischbrühe nicht herrühren.

Um die Menge der unter den günstigsten Verhältnissen sich durch Kochen des Fleisches lösenden Leimsubstanz zu bestimmen, wurde feingehacktes Fleisch mit kaltem Wasser ausgelaugt, ausgeprefst und der Rückstand (Fleischfaser und Membranen) mit der zehnfachen Wassermenge fünf Stunden lang im Sieden erhalten, die Flüssigkeit abgeprefst und im Wasserbade zur Trockene gebracht. Die erhaltenen Brühen waren vom Kalb und Ochsen geschmacklos, oder vielmehr von fadem, den Meisten ekelhaftem Geschmack. Die vom Kalbfleisch gelatinirte, als sie bis auf die Hälfte, die vom Ochsenfleisch, als sie bis auf $^1/_{18}$ abgedampft worden war.

3000 Grm. ausgelaugtes Kalbfleisch (6 Pfund) gaben unter diesen Umständen 47,5 Grm. nach fünfstündigem Sieden an das Wasser ab.

1000 Grm. Ochsenfleisch (2 Pfund) gaben durch gleiche Behandlung — 6 Grm. Leimsubstanz.

Es geht hieraus hervor, dafs die Fleischfaser und Membranen vom Kalb und Ochsen in dem Zustande, wo sie der auflösenden Kraft des Wassers die gröfste Oberfläche darbieten, nach fünfstündigem Kochen, die erstere nur 1,576 pC., die andere etwas mehr wie $^1/_2$ pC. an das Wasser abgeben, von welchem die Leimsubstanz sicher nicht die Hälfte im Gewichte ausmacht, da ein Theil oder Bestandtheil des Fibrins unter diesen Umständen ebenfalls in Lösung übergeht.

Die in kaltem Wasser löslichen Bestandtheile von 1000 Grm.

oder 2 Pfund Ochsenfleisch, betragen trocken 60 Grm., worunter 29,5 Grm. Albumin.

Unter den günstigsten Verhältnissen erhält man daher aus 1000 Grm. Ochsenfleisch:

		durch Kochen	
in kaltem Wasser löslich	60	geronnenes Albumin	29,5
		in der Lösung . .	30,5
„ „ „ unlöslich	170	Leimsubstanz . .	6,00
		Faser	164,00
Fett	20		
Wasser	750.		

Es geht hieraus hervor, dafs das siedende Wasser, wenn man es fünf Stunden auf das feingehackte Fleisch wirken läfst, dennoch nicht mehr als den fünften Theil vom Gewicht der in kaltem und heifsem Wasser löslichen Bestandtheile daraus aufnimmt, welcher fünfte Theil noch überdiefs nicht aus reiner Leimsubstanz besteht, sondern noch alle Producte enthält, die durch das lange Sieden aus der Fleischfaser sich auflösen.

Von dem Gehalt an Leimsubstanz kann demnach die Wirksamkeit der Fleischbrühe nicht hergeleitet werden.

Das Hühnerfleisch enthält bei gleichem Gewichte mehr an in kaltem und heifsem Wasser löslichen Bestandtheilen, als das Ochsenfleisch.

Aus 1000 Grm. Hühnerfleisch löst das kalte Wasser 80 Grm. Substanz im trockenen Zustande, von denen 47 Grm. aus Albumin bestehen und 33 Grm. in der siedenden Flüssigkeit gelöst bleiben.

Aus dem beschriebenen Verhalten ergiebt sich von selbst das beste Verfahren, um in der kurzen Zeit von wenigen Minuten die stärkste und aromatischste Fleischbrühe darzustellen und von der Wahrheit der Behauptung Proust's, dafs die Bestandtheile derselben, von denen ihr Geschmack und ihre übrigen Eigenschaften abhängig sind, fertig gebildet in dem Fleische und keineswegs

Producte des Kochens sind, kann sich Jedermann durch die einfachsten Versuche überzeugen.

Wenn man 1 Pfund ausgebeintes, mageres, fettfreies Ochsenfleisch in feingehacktem Zustande, so wie man es für die Fleischwürste verwendet, mit seinem gleichen Gewichte kaltem Wasser gleichförmig mischt und langsam zum Sieden erwärmt und die Flüssigkeit nach minutenlangem Aufwallen von dem geronnenen Albumin und dem hart und hornartig gewordenen Fibrin durch Auspressen mittelst einer Serviette trennt, so erhält man ein gleiches Gewicht der aromatischsten Fleischbrühe, von einer Stärke, wie sie selbst durch stundenlanges Kochen von einem Stücke Fleisch nicht erhalten werden kann. Mit etwas Kochsalz und den anderen Zuthaten versetzt, womit man die Fleischbrühe würzt und mit braungebratenen Zwiebeln oder gebranntem Zucker etwas dunkler gefärbt, stellt sie die beste Fleischbrühe dar, die sich überhaupt aus einem Pfunde Fleisch bereiten läfst Der Einflufs, den die (bräunliche) Farbe dieser Brühe oder das Gefärbtseyn in Folge der Vorstellungen, die sich an die Farbe knüpfen, auf den Geschmack ausübt, läfst sich bei dieser Gelegenheit mit Leichtigkeit darthun. Die mit etwas Caramel gefärbte Fleischbrühe hat nach dem Urtheil aller Personen einen weit stärkeren Geschmack, wie dieselbe Fleischbrühe im ungefärbten Zustande, obwohl der Caramel in der Wirklichkeit den Geschmack in keiner Weise erhöht.

Läfst man das Fleisch mit dem Wasser längere Zeit kochen, oder die Fleischbrühe kochend verdampfen, so nimmt sie bei einiger Concentration von selbst eine bräunliche Farbe und einen feinen Bratengeschmack an. Dampft man sie im Wasserbade, oder wo möglich in einer noch niedrigeren Temperatur zur Trockene ein, so erhält man eine dunkelbraune weiche Masse, von welcher eine halbe Unze hinreicht, um ein Pfund Wasser, dem man etwas Kochsalz zusetzt, in eine starke und wohlschmeckende Fleischbrühe zu verwandeln.

Dieser Fleischextract läfst sich mit den in England und Frankreich bereiteten sogenannten Suppen- oder Bouillontafeln nicht vergleichen, denn diese letzteren sind nicht aus Fleisch gemacht und bestehen aus mehr oder weniger reinem Leim, der sich von dem Knochenleim nur durch seinen hohen Preis unterscheidet.

Aus 32 Pfund knochen- und fettfreiem, magerem Ochsenfleisch (8 Pfund trockenem Fleisch und 24 Pfund Wasser) erhält man 1 Pfund von diesem Extract, der seines hohen Preises wegen kaum einen Gegenstand des Handels abgeben dürfte, wenn aber die Erfahrungen der Militärärzte mit denen von Parmentier übereinstimmen, wonach „der trockene Fleischextract »im Gefolge eines Truppencorps den schwer verwundeten Sol»daten ein Stärkungsmittel darbietet, welches mit etwas Wein »seine durch einen grofsen Blutverlust erschöpften Kräfte augen»blicklich hebt und ihn in den Stand setzt, den Transport in »das nächste Hospital zu ertragen« *), so scheint es mir eine wahre Gewissenssache zu seyn, den Vorschlag Parmentier's und Proust's der Aufmerksamkeit der Regierungen zu empfehlen.

Jetzt, wo man die Zusammensetzung dieses Extracts etwas genauer kennt, dürfte es jedem geschickten Apotheker leicht seyn, den echten von dem falschen zu unterscheiden. Von dem wahren Fleischextract lösen sich nahe an 80 pC. in Weingeist von 85 pC.; während von derselben Flüssigkeit von den gewöhnlichen Suppentafeln selten mehr als 4 — 5 pC. gelöst werden. Der Kreatin- und Kreatiningehalt, welcher letztere in der weingeistigen Lösung sogleich durch Zinkchlorür erkannt wird, so wie die Natur der nach der Einäscherung bleibenden Salze, die vorzugsweise aus löslichen Phosphaten bestehen, geben Anhaltspunkte genug zur Beurtheilung der Güte des ächten Fleischextractes ab.

---

*) Siehe Proust, Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVIII p. 177.

Für die Verproviantirung von Schiffen und Festungen halte ich diesen Fleischextract für nicht minder wichtig, um den Gesundheitszustand der Mannschaft in denjenigen Fällen zu erhalten, wo es an frischem Fleische und Gemüse fehlt und die Mannschaft auf gesalzenes Fleisch angewiesen ist.

Es ist Jedermann bekannt, dafs beim Einsalzen von Fleisch dasselbe mit Kochsalz eingerieben und bestreut wird, und dafs sich an den Stellen, wo sich Fleisch und Salz berühren, eine Salzlacke bildet, welche den dritten Theil, bis die Hälfte der Flüssigkeit beträgt, die einen Bestandtheil des frischen Fleisches ausmachte.

Ich habe gefunden, dafs diese Salzlacke die Hauptbestandtheile einer concentrirten Fleischbrühe enthält, dafs also beim Einsalzen die Zusammensetzung des Fleisches und in einem noch gröfseren Verhältnifs geändert wird, wie diefs durch das Kochen geschieht. Beim Kochen bleibt das in hohem Grade nahrhafte Albumin in geronnenem Zustande in dem Fleischstücke; aber beim Einsalzen trennt sich Albumin vom Fleisch; aus der zum Sieden erhitzten Salzlacke scheidet sich eine Menge Albumin als Gerinnsel ab. Die Salzlacke reagirt sauer, sie giebt mit Ammoniak, bei Zusatz eines Bittererdesalzes, einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurem Bittererdeammoniak, sie enthält Milchsäure, eine reichliche Menge Kali, und dafs sie Kreatin enthält, was ich übrigens von dem grofsen Ueberschufs an Kochsalz nicht zu trennen vermochte, läfst sich ohne Zweifel aus ihrem Kreatiningehalt erschliefsen. Die mit Kalk neutralisirte Salzlacke giebt nämlich nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes eine Mutterlauge, aus der sich nach einiger Zeit, bei Zusatz von Alkohol und dann von Chlorzink, das mehrmals erwähnte Kreatinindoppelsalz absetzt.

Es ist hiernach vollkommen verständlich, dafs dem Fleisch beim Einsalzen, wenn diefs so weit getrieben wird, dafs sich eine Salzlacke bildet, durch das Austreten der Fleischflüssigkeit eine Anzahl von Stoffen entzogen werden, die zu seiner

Constitution nothwendig sind und damit im Verhältnifs zu diesem Verlust von seiner Ernährungsfähigkeit verliert; wenn diese Bestandtheile nicht von andern Seiten her ersetzt werden, so ist klar, dafs ein Theil des Fleisches zu einem für die Gesundheit sicher nicht zuträglichen Respirationsstoffe wird. Es ist ferner gewifs, dafs durch gesalzenes Fleisch, wenn seine Quantität nicht vermehrt wird, auf die Dauer hin der Gesundheitszustand eines Individuums nicht erhalten werden kann, insofern durch seine Bestandtheile, die durch den Stoffwechsel ausgetretenen Körpertheile nicht vollkommen ersetzt und die in dem ganzen Körper verbreitete Flüssigkeit (Fleischflüssigkeit) in ihrer normalen Zusammensetzung nicht erhalten wird. Eine Aenderung in der Beschaffenheit des Magensaftes und damit der Producte des Verdauungsprocesses mufs als eine Folge des lange anhaltenden Genusses von gesalzenem Fleisch angesehen werden, und wenn während der Verdauung die Stoffe, welche zur Umwandlung desselben unentbehrlich sind, von anderen Theilen des Körpers genommen werden, so müssen diese ihren normalen Zustand verlieren.

In meinen Versuchen war anfänglich zum Einsalzen des Fleisches ein Kochsalz genommen worden, welches sich in einer späteren Untersuchung als sehr reich an Chlorcalcium und Chlormagnesium erwies; diese Untersuchung wurde dadurch herbeigeführt, dafs in der damit erhaltenen Salzlacke nur Spuren von Phosphorsäure nachweisbar waren. Das äufsere Ansehen des Fleisches erklärte schon diese nicht erwartete Erscheinung, es war nämlich wie mit einem weifsen Schaume bedeckt, der zum gröfsten Theil aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde bestand; die Erdsalze des Kochsalzes hatten sich mit dem phosphorsauren Alkali der Fleischflüssigkeit in phosphorsauren Kalk und Bittererde umgesetzt, von der sich in der sauer reagirenden Salzlacke nur sehr kleine Mengen lösen konnten.

In der Anwendung eines an Kalk- und Bittererde reichen Koch-

salzes zum Salzen mag ein Grund liegen, der den Genufs von damit gesalzenem Fleisch minder schädlich macht. Es ist nämlich klar, dafs wenn mit einem solchen Fleische Gemüse genossen werden, welche reich an Kali sind, wie diefs bei allen Statt findet, dafs in diesem Falle die Bedingungen vorhanden sind, um während der Verdauung die fehlenden phosphorsauren Alkalien wieder zu erzeugen. Dafs diese wirklich unter diesen Umständen erzeugbar sind, diefs geben die Analysen der Milch und des Futters der grasfressenden Thiere zu erkennen, welche keine phosphorsauren Alkalien, sondern phosphorsauren Kalk und Bittererde neben Salzen mit alkalischen Basen enthalten.

Vergleicht man Fleisch mit anderen animalischen Speisen, mit Eiern und Käse, so ist die Verschiedenheit in die Augen fallend, und die Schwerverdaulichkeit derselben im Vergleich mit Fleisch, ist ohne Zweifel in der ungleichen Zusammensetzung begründet.

Wenn man in Betracht zieht, dafs die Fleischflüssigkeit aller bis jetzt untersuchten Thiere eine constante Beschaffenheit besitzt, dafs, abgesehen von den Bestandtheilen derselben, die von dem beigemischten Blute stammen, sowie von geringen Mengen riechender oder schmeckender Stoffe, von denen der Nebengeschmack der Fleischbrühe jeder einzelnen Fleischsorte abhängig ist, die Fleischbrühe von Ochsenfleisch sich in keiner Weise von der vom Fuchsfleisch unterscheidet, so scheint mit Recht hieraus gefolgert werden zu können, dafs die Menge und die Natur der löslichen Bestandtheile in dem Muskelsystem zu den Funktionen der Muskeln nothwendig sind, es scheint sich ferner daraus zu ergeben, dafs in der Beurtheilung der Ernährungsfähigkeit einer Speise die Zusammensetzung des Blutes nicht zum Anhaltspunkt gewählt werden darf; weil noch eine Anzahl von Factoren mit in Rechnung genommen werden müssen, die im Blute fehlen, oder nur in geringer Menge darin vorhanden sind.

Vor Kurzem wurden von Dr. Lehmann *) einige Versuche

*) Bericht der Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig S. 100 — 105.

über den Magensaft von Hunden, die mit Knochen und fettarmem Pferdefleisch gefüttert worden waren, einer genaueren Untersuchung unterworfen, als diefs bis jetzt geschehen war; er erhielt daraus ein krystallisirtes Bittererdesalz einer stickstofffreien Säure, welches 16,6 pC. Magnesia und 21 pC. Krystallwasser enthielt. Jetzt, wo man weifs, dafs die Milchsäure einen Bestandtheil der Hauptmasse des Körpers ausmacht, läfst sich mit Evidenz schliefsen, dafs das von Lehmann erhaltene Bittererdesalz, welches in dem Gehalt an Basis und Krystallwasser mit der milchsauren Bittererde übereinkommt, wirklich Milchsäure ist und das Problem der Magenverdauung scheint von chemischer Seite aus völlig gelöst zu seyn.

Die Versuche aller Beobachter, die sich mit dem Magensafte beschäftigt haben, stimmen darin überein, dafs derselbe neben einer organischen Säure Phosphorsäure oder ein saures, phosphorsaures Salz enthält und in dieser Beziehung ist die Aehnlichkeit desselben mit den Bestandtheilen der Flüssigkeit der Muskeln in die Augen springend. Der in Alkohol lösliche Bestandtheil des Magensaftes ist in seinen Reactionen von Tiedemann und L. Gmelin bereits als identisch erkannt worden mit dem Alkoholextracte der Fleischbrühe, und es dürfte vielleicht für manche dispeptische Patienten zur Erhöhung der Thätigkeit des Magens und zur Beförderung der Verdauung die vom Fett und Leimstoff freie concentrirte Fleischbrühe, deren Darstellung ich beschrieben habe, als ein gutes Mittel angewendet werden können, und wenn das Blut oder die Muskelsubstanz abgemagerter Kranken die für die Verdauung nöthigen Stoffe nicht in zureichender Menge für eine rasche Wiederherstellung der verlorenen Kräfte (d. h. Körpertheile) liefern können, so erklärt sich der Antheil, den eine gut bereitete Fleischbrühe an der Genesung nimmt, auf eine einfache Weise.

Wenn man sich zuletzt erinnert, dafs die Milchsäure und Phosphorsäure in Temperaturen, wo Salzsäure, Essigsäure und

Buttersäure sich verflüchtigen, so gut wie feuerbeständig sind, so erklärt sich, woher es kömmt, dafs man in vielen Fällen Salzsäure, in anderen Essigsäure oder Buttersäure durch Destillation des Magensaftes erhielt, denn die essig- und buttersauren Salze, ja das Kochsalz selbst, werden durch Milchsäure sowohl wie durch saure, phosphorsaure Salze unter diesen Umständen zerlegt und das Auftreten der einen oder anderen flüchtigeren Säuren mufs nach der Menge der frei im Magensafte vorhandenen Milchsäure oder Phosphorsäure und der vorhandenen Quantität ihrer Salze wechseln.

Schlufs.

Ich halte es für angemessen, hervorzuheben, dafs ich weit entfernt bin mit dieser Untersuchung, die Natur und Beschaffenheit der in der Fleischflüssigkeit vorkommenden Stoffe für ermittelt zu halten, ich glaube ganz im Gegentheil, dafs sie erst als der Anfang einer vollkommeneren Arbeit angesehen werden darf. Die nähere Ermittelung und folgerechte Untersuchung der darin enthaltenen, noch nicht studirten Stoffe, erfordert aber eine so grofse Zeit, dafs ich die Bekanntmachung der bereits erhaltenen Resultate bis zu ihrer Beendigung nicht aufschieben wollte.

In dem Gebilde, das wir mit Muskel bezeichnen, machen bei völlig entwickelten Thieren Fibrin und Albumin die Hauptbestandtheile aus, es ist überall mit feinen Membranen durchwebt, und es verzweigen sich darin eine Menge feiner Gefäfse, die theils mit gefärbten, theils mit ungefärbten Flüssigkeiten angefüllt sind; kein anderer Theil des Körpers nimmt einen so grofsen Theil des Nervensystems auf. Wie bereits Berzelius hervorhebt, hat man zu unterscheiden Fibrin, Albumin und Zellgewebe, theils fertig gebildet, theils in dem Zustande, wo sie

zum Uebergang in die geformte Substanz geeignet sind, man hat zuletzt in den Flüssigkeiten diese Stoffe in verbrauchter, oder in der zur Wegschaffung geeigneten Beschaffenheit. Man hat zugeführte gefärbte und ungefärbte Flüssigkeiten, und endlich die Membranen der hineingehenden Nerven und die Substanz der Nerven selbst zu unterscheiden. Wenn die Analyse die Vollkommenheit erreicht hat, um diese verschiedenen Substanzen auf eine rationelle Weise scheiden zu können, so hat sie ihre Aufgabe erfüllt, sie fängt damit an alles durcheinander zu mengen und man gewinnt ein chemisches Resultat, was einer Menge von Fragen Raum giebt, und diese Fragen sind die Bedingungen des weiteren Fortschrittes.

Das Kreatinin und Kreatin sind Bestandtheile der Muskeln, sie sind aber auch Bestandtheile des Harns, und wenn auf ihrer Anwesenheit in dem lebendigen Körper eine Thätigkeit beruht, so ist klar, dafs nur derjenige Theil dieser beiden Substanzen in den Harn übergehen kann, der zu den vitalen Zwecken nicht verbraucht worden ist. Die Untersuchung des Harns in Krankheiten dürfte hierüber sehr bald Licht verbreiten.

Der in kaltem Wasser und nicht in Alkohol lösliche Bestandtheil der Fleischflüssigkeit besitzt, bis auf die Abwesenheit der Fähigkeit, in concentrirtem Zustande zu gelatiniren, alle Eigenschaften der Leimsubstanz, er wird durch Gerbsäure gefällt, der Niederschlag backt in der Wärme pflasterartig zusammen und läfst sich von gerbsaurem Leim im Ansehen nicht unterscheiden.

Eine zweite Substanz, die ich nicht näher untersucht habe, scheidet sich beim Abdampfen der Fleischflüssigkeit an der Oberfläche ab, in Gestalt einer Haut oder Membran, die sich in kaltem Wasser nicht mehr löst, aber darin aufquillt und schleimartig wird; sie ist nicht Käsestoff, wie vermuthet werden könnte.

Unter den in Alkohol löslichen Stoffen besteht der gröfsere

Theil aus einer oder wahrscheinlich aus mehreren Substanzen, die überaus reich an Stickstoff sind, es sind diefs die Körper, welche beim Einäschern, nach Hinwegschaffung der Phosphorsäure, eine so auffallend grofse Masse Cyankalium hinterlassen.

Wenn man den in Aether und Alkohol löslichen Theil der Fleischflüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, um das Alkali abzuscheiden und die abfiltrirte Flüssigkeit einige Tage lang ruhig stehen läfst, so scheiden sich daraus lange, durchsichtige, farblose Nadeln ab, welche stark sauer reagiren und frei von Alkali sind; ich habe diese Substanz erst zu Ende dieser Untersuchung wahrgenommen und zu geringe Mengen davon erhalten, um sie der Analyse unterwerfen zu können.

Sättigt man zuletzt die erhaltene saure Flüssigkeit mit Kalk, bringt das Ganze zur Trockene, wascht den Rückstand mit Alkohol aus und versetzt diese Flüssigkeit mit Aether, so entsteht ein Absatz, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält Kreatinin, verbunden mit einer stickstoffreichen organischen Säure, die ich ebenfalls nicht näher untersuchte.

Ich habe mir die gröfste Mühe gegeben, in der Fleischflüssigkeit Harnstoff oder Harnsäure nachzuweisen, und ich glaube, dafs es mir gelungen seyn würde, selbst wenn nur ein Milliontel darin vorhanden gewesen wäre. Nach meinen Versuchen macht Harnstoff keinen Bestandtheil der Fleischflüssigkeit aus. In einem einzigen Fall, wo ich die alkoholische Lösung des Fleischextractes mit Chlorbarium versetzt hatte, schieden sich nach wochenlangem Stehen an der Luft krystallinische Flocken ab, welche sich in siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure nicht lösten, die aber von Salpetersäure, unter Entwickelung rother Dämpfe, ganz wie Harnsäure gelöst wurden, und diese Flüssigkeit gab mit Ammoniak die nämliche purpurrothe Färbung, welche die Harnsäure unter gleichen Umständen geliefert haben würde. Diesen Körper habe ich nicht wieder erhalten können.

Ich halte es für meine Pflicht zu erwähnen, dafs ich in dieser Untersuchung durch meine beiden Assistenten, die Herren DD. Strecker und Bensch, auf das eifrigste und thätigste unterstützt worden bin, und die Hülfe, die mir im Besonderen Hr. Dr. Strecker in der Feststellung der analytischen Ergebnisse leistete, machte allein es möglich, dafs diese Untersuchung in der kurzen Zeit von sechs Monaten beendigt werden konnte.

Was die Namen betrifft, die ich zur Bezeichnung einiger in dieser Abhandlung erwähnten Stoffe, wie *Sarkosin* (von σάρξ, σαρκός, Fleisch), *Tyrosin* (von τυρός, Käse), *Inosinsäure* (von ἴς, ἰνός, Muskel), so sind mir diese von Hrn. Geheimen Rath Dr. v. Ritgen vorgeschlagen worden, dem ich für das Interesse, was derselbe in dieser Weise an meiner Untersuchung bethätigt hat, hiermit meinen Dank ausdrücke.

Untersuchung des Phosphorochalcits, Ehlits und eines natürlichen Bleioxyd-Chlorbleis;

von *Rud. Rhodius* aus Linz am Rhein.

---

1. *Phosphorochalcit vom Virneberg bei Rheinbreitbach.*

Mit der Analyse der natürlichen Verbindungen des Kupferoxyds mit Phosphorsäure haben sich früher Klaproth [1]), Lynn [2]), Arfvedson [3]), Berthier [4]), Bergemann [5]), in neuerer Zeit auch Kühn [6]) und Hermann [7]) beschäftigt. Die von

---

[1]) Beiträge III S. 201.
[2]) Edinb. phil. Journ. Bd. IX S. 213.
[3]) Jahresbericht Bd IV S. 143.
[4]) Ann. des Mines Bd. VIII S. 334.
[5]) Schwgg. J. Bd. LIV S. 305 und Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. III S. 391.
[6]) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. LI S. 127.
[7]) Pharm. Centralblatt 36 (19. Aug. 1846).

mehreren dieser Chemiker für den Phosphorochalcit aus Rheinbreitbach und das in Ehl vorkommende phosphorsaure Kupferoxyd ausgemittelten Zahlenverhältnisse der Bestandtheile zeigen indessen so wenig Uebereinstimmung unter sich, wie mit der dafür aufgestellten Formel : $5 CuO, PO_5 + 3 aq.$, dafs ich gerne der Aufforderung des Prof. Will entsprach und unter seiner Leitung die Analyse dieser Mineralien wiederholte. Das von mir verwendete Material war von ausgezeichneter Reinheit, ohne den geringsten Rückstand in Salpetersäure löslich und zeigte bei der sorgfältigsten qualitativen Prüfung keine andere Bestandtheile als Kupferoxyd, Phosphorsäure und Wasser.

Der Phosphorochalcit findet sich am Virneberg mit Quarz und Chalcedon neben andern Kupfererzen, wie Rothkupfererz, Malachit etc. auf einem durch das dortige Grauwackengebirge setzenden Gang. Da sein Vorkommen nicht sehr häufig ist, so findet dieses Kupfererz dort keine weitere technische Benutzung.

Seine Farbe ist smaragdgrün, mit einem Stich in's Schwarze. Es kommt meistens in derben Stücken vor, schön ausgebildete Krystalle finden sich sehr selten. Behandelt man es vor dem Löthrohr auf der Kohle, so schmilzt es zu einer stahlgrauen Masse zusammen, in deren Mitte sich ein Kupferkorn befindet. Es ist ziemlich spröde, der Bruch muschlig und ungleich. Das specifische Gewicht dieses Minerals, welches ich auch zu bestimmen gesucht habe, wechselt zwischen 4,2 und 4,4.

Zur Erhaltung des Wassergehalts habe ich 1,849 Grm. des Minerals stark geglüht. Der Glühverlust betrug 0,155 Grm., welches auf 100 berechnet, 8,4 ausmacht.

Zur Ermittelung des Kupferoxyds wurde es in Salpetersäure aufgelöst, hieraus alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer und aus der salpetersauren Lösung des Schwefelkupfers das Kupfer durch Kali als Kupferoxyd gefällt.

1,351 Grm. Substanz gaben 0,956 Grm. Kupferoxyd = 70,8 pC.

In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit habe ich die Phosphorsäure als basisch-phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt.

Es wurden 0,436 Grm. phosphorsaure Magnesia ($PO_5 + 2\,MgO$) erhalten, worin 0,2861 Grm. Phosphorsäure enthalten sind. Dieses entspricht in 100 Theilen 20,4 pC. Phosphorsäure.

Der Phosphorochalcit vom Virneberg enthält also nach meiner Analyse in 100 Theilen :

Kupferoxyd	70,8
Phosphorsäure	20,4
Wasser	8,4
	99,6.

Dieses entspricht der Formel :

$$6\,CuO + PO_5 + 3\,aq.,$$

welche verlangt :

			berechnet	in 100 Theilen gefunden	
				Rhodius	Kühn
6 At.	Kupferoxyd	240	70,9	70,8	68,87
1 „	Phosphorsäure	71,4	21,0	20,4	21,41
3 „	Wasser	27,0	7,9	8,4	8,59
		338,4	99,8	99,6	98,87.

Sie ist dieselbe, wie sie schon von Kühn*) für den Phosphorochalcit vom Hirschberg an der Saale und von Rheinbreitbach aufgestellt worden ist.

Die früheren Analysen des Phosphorochalcits führen meist zu der Formel $5\,CuO, PO_5 + 3\,aq.$; Hermann stellt für den Phosphorochalcit von Tagilsk und von Rheinbreitbach die Formel : $10\,CuO, 2\,PO_5 + 5\,aq.$ auf.

Nach diesen Analysen enthielt das Mineral in 100 Theilen:

*) Annal. der Pharm. Bd. XXXIV S. 218.

	vom Virneberg				v. Tagilsk	berechnet
	Klaproth	Lynn	Arfvedson	Bergemann	Herm.	5 CuO, $PO_5 + 3$ aq.
Kupferoxyd	68,13	62,84	68,20	66,94	67,25	67,02
Phosphorsäure	30,95	21,68	24,70	24,20	24,55	23,93
Wasser		15,45	5,97	7,89	9,20	8,05.

2. *Ehlit von Ehl bei Linz am Rhein.*

Sein Vorkommen bei dem genannten Orte ist mit Quarz und Chalcedon. Die Farbe desselben ist olivengrün in's Schwärzliche. Behandelt man dieses Mineral vor dem Löthrohr auf der Kohle, so zeigt es dieselben Eigenschaften, wie der Phosphorochalcit von Rheinbreitbach. Der Bruch ist uneben. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 4,27.

Die Bestimmung des Wassers, des Kupferoxyds und der Phosphorsäure wurde auf dieselbe Weise ausgeführt, wie beim Phosphorochalcit von Rheinbreitbach.

1,033 Grm. Mineral gaben 0,076 Grm. Glühverlust = 7,3 pC. Wasser.

Es gaben ferner 0,580 Grm. Substanz 0,366 Grm. Kupferoxyd, dieses macht in 100 Theilen 63,10 pC. Kupferoxyd.

Aus 0,580 Grm. Substanz wurde erhalten 0,265 Grm. phosphorsaure Magnesia, welche an Phosphorsäure 0,1678 Grm. enthält = 28,9 pC.

Das Ergebnifs meiner Analyse ist also folgendes :

Kupferoxyd	63,1
Phosphorsäure	28,9
Wasser	7,3
	99,3,

woraus die Formel :

$$4\ CuO,\ PO_5 + 2\ aq.$$

hervorgeht.

Berthier zeigte uns in den Annal. des Mines Bd. VIII

S. 334 die Zusammensetzung des krystallisirten Libethenits von Libethen:

		Aeq.	Berechnung nach $7CuO, PO_5 + 2aq.$	
Kupferoxyd	63,9	4	160	64,1
Phosphorsäure	28,7	1	71,4	28,6
Wasser	7,4	2	18	7,2.

Die Analyse von Berthier stimmt mit der obigen vollkommen überein, und es wäre daher anzunehmen, dafs mit dem Namen Libethenit und Ehlit ein und dasselbe Mineral bezeichnet worden ist.

Aufserdem hat Bergemann*) und Hermann**) den Ehlit untersucht, und zwar letzterer denjenigen von Tagilsk, deren Analysen ich noch kurz angeben will:

	von Tagilsk. Hermann	vom Virneberg. Bergemann
Kupferoxyd	66,86	65,990
Phosphorsäure	23,14	24,931
Wasser	10,00	9,058.

3. *Chlorblei-Bleioxyd (Mendipit) von Brilon bei Stadtbergen.*

Der Fundort dieses Minerals zu Brilon ist erst seit einigen Jahren bekannt. In Mendip, das früher bekanntere Vorkommen des Chlorblei-Bleioxyds, findet es sich nicht so rein, wie in Brilon, dort enthält der Mendipit gewöhnlich noch etwas Kieselerde, Kohlensäure und Wasser. Sein Vorkommen in Brilon ist mit Kalkspath und Galmei, und zwar in knolligen Stücken, welche fast immer in eine gelblichweifse Erde eingeschlossen sind, deren wesentliche Zusammensetzung kohlensaures Bleioxyd, kohlensaurer Kalk und wenig Chlorblei ist. Es bildet eine krystallinische Masse, welche vollkommen spaltbar und sehr wenig

*) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. III S. 391 1846.

**) Pharm. Centralblatt Nr. 36 S. 563 1846.

spröde ist. Seine Farbe ist weifs, durchscheinend und auf den Spaltungsflächen perlmutterartig. Das specifische Gewicht ist = 7,0.

Das Chlor in diesem Mineral wurde auf die gewöhnliche Art bestimmt, als Chlorsilber, und das Blei als schwefelsaures Bleioxyd.

0,369 Grm. Substanz gaben 0,125 Grm. Chlorsilber, in welchen 0,0308375 Grm. Chlor sind. Diese Gewichtstheile Chlor entsprechen 8,3 pC.

Aus 0,853 Grm. Substanz wurde ferner 1,099 Grm. schwefelsaures Bleioxyd erhalten, welches an Bleioxyd 0,8018 Grm. enthält = 93,9 pC. Das dem Chlor hiervon entsprechende Bleioxyd ist = 33,8 = 30,77 Blei. Die Differenz nun 33,8 von 93,9 = 60,1, giebt die Menge freien Bleioxyds im Mineral an

Die aus diesen Resultaten abgeleitete Formel für das Chlorblei-Bleioxyd ist :

$$Cl\,Pb + 2\,PbO.$$

Die Analyse des Mendipits von Berzelius *) nebst dem berechneten und gefundenen Procentgehalt meiner Untersuchung drückt nachstehende Zusammenstellung aus :

	berechnet		gefunden Berzelius	gefunden Rhodius
1 At. Chlorblei	139,4	39,0	34,63	39,07
2 „ Bleioxyd	224,0	61,0	55,82	60,1
1 „ kohlensaures Bleioxyd	„	„	7,55	„
1 „ Kieselerde	„	„	1,46	„
1 „ Wasser	„	„	0,54	„
	363,4	100,0	100,00	99,17.

*) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. III S. 139.

Ueber die Wirkung zwischen Kali-Methyloxyd-Sulfocarbonat und Jod, und über das ölförmige Product bei der Bildung des xanthogensauren Kupferoxyduls;

von *Zeise*.

(Vorgetragen in der dänischen Gesellschaft d. Wissensch. am 17. April 1846.)

Wiewohl man Grund hatte zu erwarten, dafs das dem xanthogensauren Kali entsprechende Salz, welches mit Holzalkohol, anstatt Weinalkohol erhalten wird, sich mit Jod ganz analog verhalten würde, wie das aus diesem gebildete Salz, so hielt ich es doch für nöthig, diefs durch Versuche zu bestimmen und dadurch diese Untersuchung zu vervollständigen.

Ich bereitete daher eine starke Auflösung von Kali-Methyloxyd-Sulfocarbonat in Holzalkohol dadurch, dafs ich eine angemessene Menge pulverisirtes Kalihydrat zu einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in reinem Holzalkohol setzte, und dann vermischte ich diese Auflösung mit einer gehörigen Quantität pulverisirten Jods. Die Phänomene waren hier ganz dieselben, wie bei der Zersetzung des xanthogensauren Kalis durch Jod, nämlich Abscheidung von Jodkalium und von Schwefel. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt. Durch eine neue Rectification für sich, liefs sich die auf diese Weise erhaltene Auflösung von Methyloxyd-Sulfocarbonat in Holzalkohol nicht bis zu dem Punkt concentriren, dafs eine vollständige Abscheidung durch Wasser bewirkt werden konnte. Aber diefs glückte, nachdem die Lösung im Wasserbade über eine grofse Menge Chlorcalcium abdestillirt worden war, welches den gröfsten Theil des Holzalkohols zurückhielt. Das abdestillirte Liquidum theilte sich durch Zusatz einer gewissen Quantität Wasser sehr gut in

eine schwerere ölartige und in eine darüber stehende wässerige Flüssigkeit. Die erstere davon wurde, nachdem sie mit Chlorcalcium in Berührung gewesen war, destillirt, wobei sie so gut wie nichts zurückliefs.

Der auf diese Weise erhaltene Aether ist ein blafsgelbes Liquidum, hat einen eignen, nicht angenehmen Geruch, einen stark süfsen Geschmack, verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben, hat ein specifisches Gewicht von 1,17 und einen Siedepunkt von + 154°. Er destillirt ohne Merkmale von Zersetzung über, löst sich nicht in Wasser, aber reichlich in Alkohol und in Aether, läfst sich nur nach dem Wärmen entzünden und verbrennt dann mit bläulicher Flamme, mit dem Geruch nach schwefliger Säure.

Die Analyse gab für 100 Theile :

28,734	Kohlenstoff
5,300	Wasserstoff
52,100	Schwefel, und folglich
13,866	Sauerstoff.

Berechnet man die Zusammensetzung als eine Verbindung von $C^2 H^6 S^2 O$, so erhält man (C = 75,0) :

Kohlenstoff	29,434
Wasserstoff	4,896
Schwefel	52,610
Sauerstoff	13,060.

Es kann folglich kein Zweifel mehr übrig seyn, dafs diese die elementare Zusammensetzung ist. Die rationelle Zusammensetzung ist dann : $C^2 H^6 O + CS^2 = 764,77$.

Der Schwefel wurde durch Verbrennung in einem Glasrohr mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali, chlorsaurem Kali und wenig Kupferoxyd bestimmt. Die Masse wurde dann mit Wasser und kohlensaurem Kali ausgekocht, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbarium ausgefällt. Koh-

lenstoff und Wasserstoff wurden auf die gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd bestimmt. Die Flüssigkeit wurde in allen Fällen in Glaskugeln hineingebracht. Königswasser bewirkte nur eine partielle Veränderung des Schwefels zu Schwefelsäure.

Eine Auflösung von Methyloxyd-Sulfocarbonat in einer Lösung von Kalihydrat in Weinalkohol oder Holzalkohol giebt, wenn man sie in einer verschlossenen Flasche bei Seite stellt, eine Abscheidung von kohlensaurem Kali in Krystallen; aber zu dieser Zersetzung ist eine bedeutend längere Zeit erforderlich, als zu der des Aethyloxyd-Sulfocarbonats. Ohne Zweifel wird auch die dem Mercaptan entsprechende Methylzusammensetzung gebildet, so dafs die Zersetzung so dargestellt werden kann: KO und H^2 O gaben mit C^2 H^6 O + CS^2 auf der einen Seite KO + CO^2 und auf der anderen $C^2H^6S + H^2S$. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Kalium unbedeutend auf den Aether ein, aber beim Erwärmen tritt eine Gasentwickelung ein, während Schwefelkalium gebildet wird.

Ein sehr sonderbarer Umstand bei diesen Versuchen besteht darin, dafs sich bei der Einwirkung des Jods auf die holzalkoholische Lösung des Methyloxyd-Sulfocarbonats in einigen Fällen eine ziemlich bedeutende Menge von einem eigenthümlichen Gas entwickelte, und in anderen dagegen nicht, ungeachtet die Umstände in beiden Fällen ganz dieselben zu seyn schienen. Das entwickelte Gas hatte einen schwachen Geruch, welcher jedoch von eingemengtem Aetherdampf herrührte. Es war schwerer als atmosphärische Luft, verbrannte mit schwachblauer Flamme und entwickelte dabei nur einen sehr schwachen Geruch nach schwefliger Säure. Es wurde ziemlich leicht von Baryt- und Kalkwasser absorbirt, weniger leicht von Ammoniak, und gab damit eine sich in kurzer Zeit braunfärbende Flüssigkeit. Auf eine Lösung von Bleizucker wirkte es gar nicht. Jod war

durchaus nicht zu entdecken. Einige Versuche schienen anzudeuten, dafs es Methyloxydgas war, aber andere stimmten nicht damit überein. Wie sollte wohl dieses Gas unter diesen Umständen entstehen können?

Ein anderer Umstand, welcher noch angeführt zu werden verdient, besteht darin, dafs die Salzauflösung, wenn eine gewisse Quantität Jod hinzugekommen ist, einen bald sehr starken und bald nur schwachen weifsen Dampf ausstöfst, was aber zuweilen so gut wie gar nicht Statt findet. Bei der ersten Destillation des Gemisches tritt ebenfalls dieser Dampf auf, welcher nachher verschwindet, und das reine Hauptproduct, der Aether, entwickelt keinen Dampf.

Bei dieser Gelegenheit mufs auch des Products erwähnt werden, welches zu diesen Versuchen mit Jod die Veranlassung gab, nämlich des ölartigen Körpers, dessen Bildung gleichzeitig mit der des xanthogensauren Kupferoxyduls Statt findet. Nach seinen Eigenschaften zu urtheilen, kann er keineswegs für denselben gehalten werden, welchen Jod mit der Auflösung des xanthogensauren Kalis in Alkohol giebt.

Dieser Körper, welchem ich defswegen einen anderen Namen gegeben habe, und welchen ich bis auf Weiteres *Xanthelen* nenne, weicht unter anderen dadurch von dem Aethyloxyd-Sulfocarbonat, erhalten auf die angeführte Weise durch Jod, ab, dafs er nicht für sich destillirt werden kann, sondern dabei völlig verkohlt wird. Seine Bereitung in einem Zustande, worin er als rein betrachtet werden kann, veranlafst eine sehr mühsame Arbeit. Nach der Fällung einer Auflösung von wasserfreiem Kupferchlorid in Alkohol, durch eine Lösung von xanthogensaurem Kali in Alkohol, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun das durch die Einwirkung des halben Chlorgehalts in dem Metallchlorid auf die Xanthogensäure hervorgebrachte Xanthelen enthält, durch Destillation von einem Theil des Al-

kohols befreit. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Aether vermischt, das dadurch ausgeschiedene Chlorkalium und Schwefel entfernt und die Flüssigkeit mit Wasser zusammen geschüttelt, welches den Alkohol wegnahm, während das Xanthelen in dem Aether aufgelöst blieb. Durch Destillation in gelinder Wärme wurde der Aether entfernt und der Rest davon in verdünnter Luft über Schwefelsäure. Um nun das zurückgebliebene Xanthelen von aufgelöstem Schwefel u. s. w. zu befreien, wurde es mit einer Auflösung von Chlornatrium destillirt. Das Xanthelen ging dabei unverändert mit dem Wasser über, aber sehr langsam. Durch Chlorcalcium wurde es dann von anhängendem Wasser befreit.

Das auf diese Weise erhaltene Product ist ein blafsgelbes Liquidum von einem eigenthümlichen Geruch, deutlich verschieden von dem des Aethyloxyd- und Methyloxyd-Sulfocarbonats. Sein specifisches Gewicht ist geringer wie das von diesen, nämlich nur 1,105. Jod löst sich darin mit brauner Farbe auf, wie es scheint, ohne Zersetzung. Beim Erhitzen in einem Destillationsapparate giebt es unter Verkohlung ein Destillat, welches, zum wenigsten im Geruch, dem sehr ähnlich ist, welches bei der trockenen Destillation des xanthogensauren Kalis erhalten wird. Eine Auflösung in einer Lösung von Kali in Alkohol, giebt allmälig ein Salz, welches nur xanthogensaures Kali und Schwefelkalium zu seyn scheint, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt ein Destillat, welches kein Mercaptan zu enthalten scheint.

Eine vorläufig damit angestellte Analyse gab 39 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff. Das Aethyloxyd-Sulfocarbonat gab 39,6 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff, und bei der Bildung des Xanthelens scheidet sich eine grofse Menge von Schwefel ab, gleichwie bei der Bildung von Aethyloxyd-Sulfocarbonat. Fügt man hinzu, dafs es aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich ist, dafs die Wirkung des Jods auf das

xanthogensaure Kali der des Chlors, welches das Kupferchlorid abgiebt, um zu Chlorür zu werden, analog ist, so scheint es wahrscheinlich zu seyn, dafs das Xanthelen isomerisch, oder doch wenigstens polymerisch mit Aethyloxyd-Sulfocarbonat ist.

Ueber das Carotin;

von *Demselben.*

Der der Wurzel von Daucus Carota (Möhren) eigenthümliche Körper, welcher Carotin genannt worden ist, war bis jetzt nicht im reinen Zustande bekannt. Bei der gebräuchlichen Bereitungsmethode, nach welcher die Wurzel mit Aether ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Alkohol oder mit Ammoniak behandelt wird, erhält man ihn unvermeidlich mit einer grofsen Menge fetten Oels vermischt und daher nur in Gestalt einer salbenartigen Masse mit eingemengten Krystallen von Carotin. Ich versuchte mehrere Behandlungen, um das Carotin von dem Oel zu befreien, was zuletzt auch glückte. Die beste Methode, dasselbe vollkommen rein darzustellen, ist im Wesentlichen die folgende: Der aus stark gefärbten Wurzeln ausgeprefste Saft wird mit seiner vier- bis fünffachen Menge Wasser verdünnt und darauf mit Schwefelsäure, die mit zehn Theilen Wasser verdünnt worden ist, versetzt. Nachdem nur eine ziemlich geringe Menge von Säure hinzugekommen ist, ist schon aller Farbstoff aus dem Safte in Gestalt eines Niederschlags abgeschieden, den man abscheidet und auswascht. Er bildet eine grauliche Masse, die mit starker Kalilauge angerührt und 1 bis 1½ Stunden lang gekocht wird. Das Kali übt durchaus keine Wirkung auf das Carotin aus, während es dagegen das

Oel verseift und aufserdem einen Rest von Albumin theils verändert, theils unverändert aufnimmt. Das Carotin wird dann abfiltrirt und ausgewaschen. Dann ist es noch mit einem salzartigen Körper gemengt, welcher zersetzt werden mufs, weil er sonst dem Carotin bei der weiteren Behandlung folgt. Man rührt es daher von Neuem mit Wasser an und setzt unter Erwärmung einen Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure hinzu. Nach dem Abfiltriren und Abwaschen ist es reiner, aber doch noch unter anderen mit freigewordener fetter Säure verunreinigt, von der es durch Auswaschen mit einem schwächeren und darauf mit einem stärkeren Alkohol befreit wird, worauf man es völlig trocken macht. Zur Vollendung des Reinigens wird ein anderes von mir beobachtetes Verhalten des Carotins, welches nach der völligen Entfernung des Oels nur sehr schwer von Aether aufgelöst wird, angewandt, nämlich, dafs es sehr leicht und reichlich von Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird. Bei dieser Auflösung, welche eine äufserst starke blutrothe Farbe bekommt, bleibt stets noch ein fremder Körper zurück. Die durch Destillation etwas verdunstete und darauf mit Alkohol vermischte Lösung, giebt das Carotin dann in sehr schönen, aber stets sehr kleinen Krystallen, die auf einem Filtrum gesammelt, durch Auswaschen mit Alkohol von einem möglichen Rest fetter Säure befreit und getrocknet werden.

Das auf diese Weise erhaltene Carotin bildet dunkelrothe, kleine, höchst glänzende Krystalle, nicht unähnlich dem Kupfer, sowohl in der Farbe, als auch in dem Glanze, wie es bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff erhalten wird. Es hat einen sehr schwachen, ganz angenehmen Geruch, ist schwerer als Wasser und unauflöslich darin, fast unauflöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und in Aceton. Es schmilzt bei + 168° zu einem rothen durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer dunkelrothen, spröden, harzigen Masse erstarrt, ohne das geringste Merkmal von Krystallisation. Aber ungeachtet

seines unveränderten Ansehens hat es doch durch das Schmelzen eine Veränderung erlitten, indem es sich nun weit reichlicher in Alkohol und in Aether auflöst, als vorher, und die Auflösung in Aether oder Schwefelkohlenstoff trocknet zu firnifsartigen Massen ein, ohne Merkmale von Krystallisation. Es wird bei + 287° zerstört und giebt dabei ein Gas in auffallend geringer Menge, sowie ein wenig von einem ölartigen Körper, aber eine ziemlich grofse Menge Kohle. Beim Erhitzen in der Luft entzündet es sich und verbrennt ohne allen Rückstand.

Nach der Analyse, welche ich damit gemacht habe, ist seine elementare Zusammensetzung = $C^5 H^8$. Es ist folglich zum wenigsten polymerisch mit Terpentinöl und den dahin gehörenden Stoffen, ein von mehreren Seiten gewifs interessanter Umstand. Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trockenes Carotin; aber bei Gegenwart von Wasser wird das Carotin durch Chlor zerstört und in einen schneeweifsen, in Wasser unauflöslichen, in Aether und Schwefelkohlenstoff auflöslichen, chlorhaltigen Körper verwandelt. Die Auflösungen geben beim Verdunsten nur eine spröde, harzige, ungefärbte Masse, ohne Merkmale von Krystallisation.

Ueber die Bildung von Vivianit im thierischen Organismus;

von Prof. *Schlossberger* in Tübingen.

Durch Hrn. Prof. v. Rapp erhielt ich unlängst drei, mehrere Zoll lange eiserne Nägel, die in der Absackung des Magens eines Straufsen sich vorgefunden hatten, welcher vor wenigen Wochen in einer Menagerie zu Stuttgart an allgemeiner Tuberkulose zu Grunde gegangen war. Jene Nägel waren gröfsten-

theils in eine ranzig riechende, ziemlich feste, schwarzem Pflaster ähnliche Substanz eingeschlossen, die aus geronnenem und erhärtetem Blute neben einer grofsen Menge eines schmierigen Fettes bestand. Bei der Herausnahme der Nägel aus dem Magendivertikel, konnte Hr. Prof. v. Rapp an denselben nur einige stark gerostete Parthien wahrnehmen, soweit sie nicht in die ebengenannte Substanz eingehüllt waren; als er aber dieselben mehrere Tage an der Luft liegen liefs, hatten sich an verschiedenen Stellen des schwarzen Klumpens, doch vorzugsweise da, wo ihn die Nägel durchbohrten, theils hell-, theils indig-*blaue Flecken* von nicht geringem Umfange gebildet.

Auf den ersten Blick hielt ich die letztern für Berlinerblau, und es knüpfte sich an diesen Gedanken die Erinnerung an die hauptsächlich in England verhandelte Streitfrage, ob sich durch Zersetzung und Fäulnifs thierischer Substanzen Blausäure bilden könne, eine Frage, die bekanntlich Taylor neuester Zeit entschieden verneinend beantwortet hat. Da mir defshalb der Fall, besonders für die gerichtliche Chemie, von Interesse schien, so unterwarf ich die blaue Materie einer genauen Prüfung. Sie wurde zuerst mit kaustischem Kali behandelt, wodurch sie alsbald ihre Farbe verlor und einen schwarzen Rückstand hinterliefs; das Filtrat enthielt keine Spur eines Cyanmetalls, dagegen war darin eine grofse Menge Phosphorsäure neben Spuren von Chlor; der schwarze Rückstand löste sich leicht in Salzsäure und bestand aus Eisenoxydul und Eisenoxyd. Auf frischen Durchschnitten der die Nägel einschliefsenden organischen Substanz zeigte sich hier und dort, je näher den Nägeln desto reichlicher, ein leichter weifser Anflug, der bei längerem Verweilen in feuchter Luft ebenfalls sich hellbläulich färbte. Es erinnerte dieses Verhalten sehr an die Blaueisenerde, die frisch gegraben ebenfalls weifs erscheint, und erst durch die Berührung mit der Luft blau wird. Vor dem Löthrohr schmolz die mit etwas Schwefelsäure befeuchtete blaue Materie leicht zu einer grauen Kugel, wobei die

äufsere Flamme sich blaugrün färbte. Es war dem allem nach an der Zusammensetzung der blauen Materie nicht mehr zu zweifeln; sie enthielt etwa 25 pC. Wasser und nahezu 50 pC. Eisenoxyd. Ich unterliefs die directe Bestimmung der Phosphorsäure, theils aus Mangel an Substanz, besonders aber defshalb, weil nach der einzig mir bekannten Methode der Trennung von Phosphorsäure und Eisenoxyd mit Kali u. s. w., denn doch nie alle Phosphorsäure aus dem Eisen ausgezogen wird und ja eben defshalb die Formel des Vivianits selbst noch zweifelhaft bleibt.

Es liegt die Vermuthung nicht ferne, dafs manche blaue Färbungen, die zuweilen im menschlichen und thierischen Organismus beobachtet wurden, derselben Ursache (nämlich der Vivianitbildung) ihren Ursprung verdanken. So haben schon zuweilen Chirurgen eine blaue Färbung der auf *eiternde Flächen* aufgelegten Verbandstücke beobachtet, was Persoz, Nonat u. A. für eine Bildung von Berlinerblau erklärten. Nun ist aber, soweit mir bekannt, auch nicht *einmal* Blausäure als Ursache dieser Färbung wirklich nachgewiesen worden, im Gegentheil hat Conté einige Fälle beobachtet, wo zwar die mit Eisenvitriol befeuchtete Charpie stark blau (durch Eiter) gefärbt wurde, sich aber keine Spur von Blausäure dabei entdecken liefs. Ohnediefs ist die Annahme der Bildung von Blausäure in diesen Fällen höchst gezwungen und unwahrscheinlich. Dagegen möchte hier öfters, besonders bei einer Knochenvereiterung, an die Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyduloxyd gedacht werden dürfen. Vielleicht dafs auch manche Fälle von *blauer Milch* oder *blauem Harn* hierher gehören, so weit denselben nicht ein organisches blaues Pigment zu Grunde liegt.

Noch will ich nicht unbemerkt lassen, dafs in demselben Magen mehrere Faust grofse *Kieselsteine* sich vorfanden, die eine vollkommen glatte, wie polirte Oberfläche zeigten. Es spricht dieser Erfund durchaus gegen die mannigfach zu lesende Annahme der Bildung von Fluorwasserstoffsäure im Vogelmagen, eine Annahme, die an sich sehr unwahrscheinlich, doch neuester Zeit, nach dem Nachweis so grofser Mengen von Kieselerde in den Vogelfedern durch v. Gorup, wieder plausibel hätte erscheinen können.

C. Lichtenberger'sche Buchdruckerei (W. Keller) in Giefsen.

